

UNTERSUCHUNG DES ORDNUNGSZUSTANDES UND
DER THERMISCHEN BEWEGUNG IN POLYMEREN
MIT HILFE DER
DIFFUSEN RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

WOLFGANG WIEGAND

aus Wasenberg

Marburg/Lahn 1977

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNTERSUCHUNG DES ORDNUNGSZUSTANDES UND
DER THERMISCHEN BEWEGUNG IN POLYMEREN
MIT HILFE DER
DIFFUSEN RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG

INAUGURAL-DISSERTATION

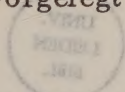
zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von



WOLFGANG WIEGAND

aus Wasenberg

Marburg/Lahn 1977

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg



vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 18. Juli 1977

Tag der mündlichen Prüfung 25. August 1977

Berichterstatter: Prof.Dr. W. Ruland

Mitberichterstatter: Prof.Dr. F.H. Müller

Meinen Eltern und Mechthild
in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1974 bis 1977 im Fach Polymere des Fachbereichs Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ruland, der diese Arbeit betreut und durch zahlreiche Anregungen und Diskussionen gefördert hat, möchte ich herzlich danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1 Zusammenhang zwischen Dichtefluktuatun und Thermodynamik bei fluiden Systemen	3
2.2 Ermittlung der Dichtefluktuatun durch die diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung	15
2.3 Einfluß von Struktur und thermischer Bewegung auf die Dichtefluktuatun von Festkörpern	19
2.4 Extrapolation der Streuintensität zum Streuwinkel 0	27
3. Experimentelles	35
3.1 Apparaturen	35
3.2 Meßverfahren und Normierung	39
3.3 Einfluß von Probendicke und Absorptionskoeffizient	49
4. Dichtefluktuatun bei niedermolekularen Flüssigkeiten und Kristallen	51
5. Amorphe Polymere	60
5.1 Probenmaterial	60
5.2 Temperaturabhängigkeit der Dichtefluktuatun	61
5.3 Anwendung der Dichtefluktuationsmessungen auf ein Gittermodell für den Glaszustand	75
5.4 Einfaches Verfahren zur T_G -Bestimmung aus der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung	82

	Seite
6. Teilkristalline Polymere	87
6.1 Probenmaterial und Voruntersuchungen	87
6.2 Temperatur- und Kristallinitätsabhängigkeit der Dichtefluktuatation	93
6.3 Untersuchung der Kristallisationskinetik mit Hilfe der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung	100
7. Verstreckte Polymere	109
7.1 Richtungs- und Temperaturabhängigkeit der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung von orientierten Polymeren	109
7.2 Zusammenhang zwischen Vorzugsorientierung, elastischen Eigenschaften und Anisotropie der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung bei uniaxial verstrecktem Polyäthylen	115
8. Zusammenfassung	130
9. Literaturverzeichnis	

1. Einleitung

Eines der Hauptziele der Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Polymerphysik ist die Aufklärung der Struktur der Polymeren im festen Zustand. Nachdem in den vergangenen Jahrzehnten bereits große Fortschritte in der Kenntnis der Packung und Anordnung der Makromoleküle in Kristallgittern erzielt werden konnten, konzentriert sich das Interesse gegenwärtig auf die Untersuchung der Struktur des amorphen Zustandes, und zwar sowohl bei nicht kristallisationsfähigen Polymeren als auch in den amorphen Bereichen teilkristalliner Polymeren. Erste Erfolge in der Aufklärung der Konformation des Einzelmoleküls in der Schmelze und im festen Zustand mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung sind bereits zu verzeichnen. Dagegen ist über die gegenseitige Anordnung der Moleküle bisher nur wenig bekannt.

Neue und ergänzende Informationen zur Frage des Ordnungszustandes in amorphen und teilkristallinen Polymeren können von der Messung der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung erwartet werden. Die Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS) einer jeden Substanz enthält eine diffuse Komponente, die auf lokale Schwankungen der Elektronendichte zurückzuführen ist. Diese Dichtefluktuationen können sowohl die Folge von eingefrorenen Unordnungsstrukturen sein, als auch durch kooperative thermische Bewegung hervorgerufen werden.

Untersuchungen der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung von RATHJE und RULAND¹⁹⁾ an einigen isotropen Polymeren hatten bereits die Möglichkeit angedeutet, durch Messung bis zu sehr tiefen Temperaturen eine Trennung der Streuintensität in einen fehlordnungsbedingten Anteil und einen temperaturabhängigen Anteil vorzunehmen.

Der Anteil der eingefrorenen Unordnung eignet sich zur Charakterisierung der Molekülpackung im festen Zustand und kann zur Überprüfung von Strukturvor schlägen für amorphe Polymere herangezogen werden.

Der temperaturabhängige Anteil der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung läßt sich zur Interpretation der Veränderungen der Moleküldynamik beim Übergang vom Glaszustand in den Zustand der unterkühlten Schmelze verwenden.

Die diffuse RKWS ist bisher nur wenig zur Untersuchung von Polymeren herangezogen worden. Erste Messungen an Polymeren wurden von PERRET und RULAND¹⁰⁾ durchgeführt, die auch schon auf die Bedeutung der mit Hilfe der diffusen RKWS meßbaren Dichtefluktuations als Charakterisierungsparameter für den Ordnungszustand hinwiesen. Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der theoretisch zu erwartenden Kleinwinkelstreuung des dreidimensionalen HOSEMANNSchen Parakristalls⁹⁾ ergab bereits damals, daß dieses Modell zur Beschreibung der Struktur von Polymeren ungeeignet ist und stellte so die Anwendbarkeit der diffusen RKWS zur Überprüfung von Strukturmodellen unter Beweis. Außer den genannten Arbeiten sind hier noch die Untersuchungen der thermischen Dichtefluktuations an einigen amorphen Polymeren im Bereich der Glasübergangstemperatur von FISCHER und WENDORFF⁵³⁾ zu erwähnen.

Neben einer Charakterisierung des Ordnungszustandes und seiner Veränderungen bei Deformationsvorgängen ist bei orientierten Polymersystemen insbesondere die Korrelation zwischen der Anisotropie der Struktur und der Anisotropie der diffusen RKWS von Interesse. Bereits eine frühere Untersuchung¹²⁾ hatte Hinweise auf die Verknüpfung von Vorzugsorientierung, mechanischen Eigenschaften und Richtungsabhängigkeit der diffusen RKWS ergeben.

In der vorliegenden Arbeit soll die Temperatur-, Kristallinitäts- und Richtungsabhängigkeit der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung an einer Reihe von amorphen, teilkristallinen und verreckten Polymeren untersucht werden.

Eine entsprechende apparative Anordnung gestattet dabei die Messung der Streuintensitäten bis hinab zur Temperatur des flüssigen Heliums, um auf diese Weise eine Zerlegung der diffusen RKWS in einen fehlordnungsbedingten und einen temperaturabhängigen Anteil vornehmen zu können.

Die Informationen aus dem Beitrag der eingefrorenen Unordnung sollen zur Überprüfung und zur Entwicklung von Modellvorschlägen für die Nahordnung im Glaszustand herangezogen werden, mit Hilfe des temperaturabhängigen Anteils soll eine Interpretation der Veränderungen der Moleküldynamik beim Übergang vom Glaszustand in den Zustand der unterkühlten Schmelze versucht werden.

Den Untersuchungen an Polymeren wird eine ausführliche Diskussion der theoretischen Grundlagen und deren experimentelle Überprüfung an niedermolekularen Substanzen vorangestellt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Zusammenhang zwischen Dichtefluktuations und Thermodynamik bei fluiden Systemen

Die Theorie der Fluktuationen ist in der statistischen Mechanik im Zusammenhang mit statistischen Schwankungen thermodynamischer Größen entwickelt worden. Bevor daher eine Verallgemeinerung der Begriffsbildungen und Gesetzmäßigkeiten auf feste Körper vorgenommen wird, soll zuerst die Fluktuationstheorie an Gasen und Flüssigkeiten im thermodynamischen Gleichgewichtszustand dargestellt werden.

Der phänomenologische Zustand Z eines fluiden Mediums wird durch die Angabe eines Satzes physikalischer Größen X_i ("Zustandsgrößen") beschrieben, die durch äußere Bedingungen wie z.B. Druck, Volumen, Energie, Temperatur, Teilchenzahlen der Komponenten usw. vorgegeben sind.

Für ein einphasiges fluides System aus m verschiedenen Komponenten, das sich makroskopisch im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, sind nach der GIBBSschen Phasenregel jedoch nur $m + 1$ dieser Zustandsgrößen voneinander unabhängig :

Der Gleichgewichtszustand Z_G eines m -komponentigen fluiden Systems ist also eine eindeutige Funktion von $m + 1$ thermodynamischen Zustandsgrößen X_i

$$Z_G = f (X_1, X_2, \dots, X_{m+1})$$

Obwohl in einem makroskopischen System im thermodynamischen Gleichgewicht die Werte X_i aller Zustandsgrößen immer mit großer Genauigkeit gleich ihren (zeitlichen) Mittelwerten $\langle X_i \rangle$ sind, treten dennoch statistische Schwankungen dieser Zustandsgrößen auf.

Die Wahrscheinlichkeit für statistische Schwankungen $\Delta X_i = X_i - \langle X_i \rangle$ der Zustandsgröße X_i um ihren zeitlichen Mittelwert $\langle X_i \rangle$ und das mittlere Schwankungsquadrat *)

$$\langle \Delta^2 X_i \rangle = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \quad (2-1)$$

lassen sich für fluide Einphasensysteme thermodynamisch berechnen ^{1,2)}.

Die Durchführung dieser Berechnungen soll im folgenden kurz skizziert werden, wobei - um längere Definitionen und jeweils geeignete Wahl statistischer Gesamtheiten zu umgehen - eine etwas vereinfachte Darstellungsweise gewählt wird.

Man zerlege ein makroskopisches Gleichgewichtssystem in geeignet dimensionierte fiktive Untersysteme (Subsysteme). Ein Subsystem muß einerseits noch so groß sein, daß die Gesetze der phänomenologischen Thermodynamik darauf anwendbar sind, andererseits muß es jedoch auch so klein sein, daß die Subsysteme untereinander verschiedene thermodynamische Zustände annehmen können.

Nach dem Ergodensatz ist der zeitliche Mittelwert einer Zustandsgröße im Subsystem gleich dem Mittelwert über alle Subsysteme zu einem festen Zeitpunkt.

Die Wahrscheinlichkeit $w(Z)$ dafür, daß ein herausgegriffenes Subsystem einen Zustand Z im Intervall zwischen $\langle Z \rangle$ und $\langle Z \rangle + \Delta Z$ annimmt, beträgt bei Anwendung der BOLTZMANN-Beziehung $S \propto k_B \ln w(Z)$

$$w(Z) \propto \exp(S/k_B) \quad (2-2)$$

wobei $\langle Z \rangle$ der Zustand des Gesamtsystems,

S die Entropie des Systems

und k_B die BOLTZMANN-Konstante ist.

*) Die Schwankung ΔX oder das mittlere Schwankungsquadrat $\langle \Delta^2 X \rangle$ werden in der Literatur entsprechend der englischen Benennung oft auch als Fluktuation bezeichnet ($\langle \Delta^2 X \rangle$ oft auch als Fluktuationsquadrat), während in dieser Arbeit der Begriff Fluktuation Fl_X für das normierte (relative) mittlere Schwankungsquadrat reserviert wurde.

$$Fl_X = \frac{\langle \Delta^2 X \rangle}{\langle X \rangle}$$

Die minimale Arbeit ΔA , die notwendig ist, um den thermodynamischen Zustand des Subsystems um den Wert ΔZ aus dem Gleichgewicht reversibel zu ändern, ergibt sich aus der Definition der Entropie als

$$\Delta A = - T \Delta S \quad (2-3)$$

Mit der thermodynamischen Identität für isotherme Zustandsänderungen in mehrkomponentigen Systemen

$$\Delta A = \Delta E - T \Delta S + p \Delta V - \sum_{i=1}^m \mu_i \Delta N_i \quad (2-4)$$

wobei E , S und V gleich Energie, Entropie und Volumen des Subsystems, p und T gleich Druck und Temperatur des Gesamtsystems, N_i gleich Teilchenzahl der Komponente i im Subsystem, μ_i gleich chemischen Potential der Komponente i bezogen auf das Gesamtsystem

folgt für die Wahrscheinlichkeit, daß sich eine Zustandsgröße X um den Wert ΔX vom Mittelwert entfernt:

$$w(\Delta X) \propto \exp \left\{ - \frac{1}{k_B T} \left[\Delta E - T \Delta S + p \Delta V - \sum_{i=1}^m \mu_i \Delta N_i \right] \right\} \quad (2-5)$$

und für den Mittelwert der Zustandsgröße

$$\langle X \rangle = \frac{\int X \exp \left\{ - \frac{1}{k_B T} \left[\Delta E - T \Delta S + p \Delta V - \sum_{i=1}^m \mu_i \Delta N_i \right] \right\} d(\Delta Z)}{\int \exp \left\{ - \frac{1}{k_B T} \left[\Delta E - T \Delta S + p \Delta V - \sum_{i=1}^m \mu_i \Delta N_i \right] \right\} d(\Delta Z)} \quad (2-6)$$

Gleichung (2-5) ist anwendbar für beliebig große Schwankungen. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten sehr großer Schwankungen nimmt wegen der Exponentialfunktion allerdings recht schnell ab, so daß man große Schwankungen im folgenden ohne wesentlichen Fehler vernachlässigen kann, zumindest wenn man sich nicht in der Nähe kritischer Punkte (Phasenübergänge oder Entmischungszonen) befindet.

Die Energie E des Subsystems kann nun gemäß der Phasenregel als Funktion von Entropie S , Volumen V und Teilchenzahl N_i des Subsystems aufgefaßt werden: $E = E(S, V, N_i)$.

Für kleine Schwankungen kann man ΔE in eine TAYLOR-Reihe entwickeln und nach dem 2. Glied abbrechen:

$$\Delta E = \Delta' E + \frac{1}{2} \Delta'' E \dots$$

wobei

$$\begin{aligned} \Delta' E &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_m} \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_m} \Delta V \\ &+ \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{V, S, N_1, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_m} \Delta N_i \\ &= T \Delta S - p \Delta V + \sum_{i=1}^m \mu_i \Delta N_i \end{aligned} \quad (2-7)$$

und wobei

$$\Delta'' E = \Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \sum_{i=1}^m \Delta \mu_i \Delta N_i$$

Bei Einsetzen von (2-7) in (2-5) fallen die ersten Glieder der Reihenentwicklung von ΔE heraus, und es verbleibt für die Wahrscheinlichkeit kleiner Schwankungen nur ³⁾

$$w(\Delta X) \propto \exp \left\{ - \frac{1}{2 k_B T} (\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \sum_{i=1}^m \Delta \mu_i \Delta N_i) \right\} \quad (2-8)$$

Dies ist die allgemeinste Formel für die Wahrscheinlichkeit einer beliebigen Zustandsgröße, kleine statistische Schwankungen in einem fluiden System auszuführen.

Zur Berechnung des mittleren Schwankungsquadrats $\langle \Delta^2 X_1 \rangle = \langle X_1^2 \rangle - \langle X_1 \rangle^2$ einer beliebigen Zustandsgröße X_1 ist es jetzt nur notwendig, einen Satz von $m+1$ Zustandsgrößen zu finden, die untereinander unabhängig sind und unter denen die Zustandsgröße X_1 vorkommt.

Da die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Auftreten von statistisch unabhängigen Ereignissen gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten ist, muß es durch eine Variablentransformation dann möglich sein, die Wahrscheinlichkeit $w(\Delta X)$ aus Gleichung (2-8) so in ein Produkt von $m+1$ Faktoren aufzuspalten, daß jeder Faktor im Exponenten nur die Größe $k_B T$, eine Konstante c_i und das Schwankungsquadrat $\Delta^2 X_i$ enthält *):

$$w(\Delta X) = w(\Delta X_1) \cdot w(\Delta X_2) \cdot \dots \cdot w(\Delta X_{m+1})$$

$$\propto \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} (c_1 \Delta^2 X_1 + c_2 \Delta^2 X_2 + \dots + c_{m+1} \Delta^2 X_{m+1}) \right\}$$

(2-9)

Aus (2-8) und (2-9) folgt für die Schwankung der Größe X_1 :

$$w(\Delta X_1) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{2k_B T} (c_1 \cdot \Delta^2 X_1) \right\}$$

(2-10)

und damit für das mittlere Schwankungsquadrat

$$\langle \Delta^2 X_1 \rangle = \frac{\int \Delta^2 X_1 w(\Delta X_1) d(\Delta X_1)}{\int w(\Delta X_1) d(\Delta X_1)} = \frac{k_B T}{c_1}$$

(2-11)

Die Faktorisierung der Wahrscheinlichkeit $w(\Delta X_1)$ eines Systems, Schwankungen seines Zustands um die Gleichgewichtslage auszuführen, nach $m+1$ statistisch unabhängigen Faktoren $w(\Delta X_1) \dots w(\Delta X_{m+1})$ liefert also sofort die mittleren Schwankungsquadrate $\langle \Delta^2 X_1 \rangle \dots \langle \Delta^2 X_{m+1} \rangle$ aller $m+1$ zugehörigen thermodynamischen Zustandsgrößen.

*) Erreicht man durch eine Variablentransformation eine solche Aufspaltung, so ist dies zugleich hinreichend dafür, daß die zugehörigen Schwankungen $(\Delta X_1 \dots \Delta X_{m+1})$ statistisch unabhängig sind.

Die weitere Behandlung des Exponenten in Gleichung (2-8) richtet sich also nur danach, von welcher thermodynamischen Zustandsgröße man das mittlere Schwankungsquadrat angeben will.

In dieser Arbeit gilt das besondere Interesse den mittleren Schwankungsquadraten $\langle \Delta^2 N \rangle$ der Teilchenzahlen bzw. den Elektronenzahlen, welche mit Hilfe der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmbar sind (vgl. Kap. 2.2).

Im Hinblick auf spätere Anwendungen sollen daher die Teilchenzahl-Schwankungen in fluiden Einkomponenten- und Zweikomponentensystemen kurz berechnet werden.

Da bei Röntgenstreuexperimenten das ausgeleuchtete Volumen konstant bleibt ($\Delta V = 0$), reduziert sich Gleichung (2-8) für ein Einkomponentensystem auf

$$w(\Delta X) \propto \exp \left\{ - \frac{1}{2 k_B T} (\Delta T \Delta S + \Delta \mu \Delta N) \right\} \quad (2-12)$$

Für festgehaltenes Volumen können S und μ als Funktion allein der Teilchenzahl N und der Temperatur T gewählt werden:

$$S = f(T, N) \quad \text{und} \quad \mu = f(T, N).$$

Also gilt

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} \Delta N + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} \Delta T \quad (2-13)$$

und

$$\Delta \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \Delta N + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V} \Delta T$$

Mit $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V}$, was sich direkt durch partielle Differentiation von Gleichung (2-4) ergibt, folgt:

$$w(\Delta X) \propto \exp \left\{ - \frac{1}{2 k_B T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} \Delta^2 T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \Delta^2 N \right] \right\} \quad (2-14)$$

und unter Berücksichtigung der obigen Bemerkungen (Gln. (2-9) bis (2-11)) erhält man für das mittlere Schwankungsquadrat der Teilchenzahl sofort :

$$\langle \Delta^2 N \rangle = \frac{k_B T}{(\partial \mu / \partial N)_{T,V}} \quad (2-15)$$

Das zugehörige statistisch unabhängige Schwankungsquadrat der Temperatur soll hier nicht weiter betrachtet werden.

Gleichung (2-15) läßt sich durch einige einfache thermodynamische Umformungen noch weiter vereinfachen.

$$\text{Mit } \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V}$$

$$\text{und } \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,V} = \langle \rho \rangle^{-1} \quad \text{wobei } \rho = \frac{N}{V} = \text{Teilchendichte} \quad (2-16)$$

$$\langle \rho \rangle = \frac{\langle N \rangle}{V} \text{ weil } V \text{ konstant ist}$$

$$\text{und } \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{T,V} = \frac{1}{\langle N \rangle} \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{T,V} = \frac{1}{\langle N \rangle \kappa_T}$$

ergibt sich

$$\langle \Delta^2 N \rangle = \langle N \rangle \langle \rho \rangle k_B T \kappa_T \quad (2-17)$$

wobei κ_T die isotherme Kompressibilität des Systems ist.

Damit ist das relative mittlere Schwankungsquadrat, welches in dieser Arbeit als "Teilchendichtefluktuation" Fl_N (oder kurz "Dichtefluktuation") bezeichnet werden soll,

$$Fl_N = \frac{\langle \Delta^2 N \rangle}{\langle N \rangle} = \rho k_B T \kappa_T \quad (2-18)$$

ein "innerer" Parameter für fluide Einkomponentensysteme. Es hängt nur noch von solchen Zustandsgrößen des Systems ab, die sich makroskopisch leicht

ermitteln lassen ^{*)}.

Anstatt die Systemfluktuation durch die Fluktuation von Teilchenzahl und Temperatur zu beschreiben, kann hierzu natürlich auch jedes beliebige andere Paar von Zustandsgrößen verwendet werden.

Besonders interessant sind aber nur Paare, für die

$$\langle \Delta X_1 \cdot \Delta X_2 \rangle = 0 \quad (2-19)$$

gilt, also nur solche Zustandsgrößen, deren Schwankungen statistisch nicht korreliert sind. In diesen Fällen ist dann auch eine Interpretation der Schwankungen als Folge voneinander unabhängig ablaufender Prozesse möglich:

Wählt man z.B. statt des Zustandsgrößenpaares Teilchenzahl und Temperatur (N, T) das Paar Druck und Entropie (p, S) - für das Gleichung (2-19) auch wieder erfüllt ist ⁴⁾ -, so läßt sich die Partikeldichtefluktuation Fl_N jetzt als Summe von zwei Anteilen darstellen ⁵⁾,

$$Fl_N = \rho V \kappa_S^2 \cdot \langle \Delta^2 p \rangle + \rho V \frac{T^2 \alpha^2}{c_p^2} \cdot \langle \Delta^2 S \rangle \quad (2-20)$$

$$= \rho k_B T \kappa_T \frac{c_V}{c_p} + \rho k_B T \frac{c_p - c_V}{c_V}$$

wobei c_p und c_V die Wärmekapazitäten bei konstantem Druck bzw. bei konstantem Volumen sind. κ_S ist die adiabatische Kompressibilität und α der kubische Ausdehnungskoeffizient.

^{*)} Für ein ideales Gas z.B. erhält man aus der Zustandsgleichung $pV = N k_B T$ sofort

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{1}{V} k_B T = \frac{1}{\langle N \rangle} \langle p \rangle k_B T \quad (2-18a)$$

und mit Gleichung (2-16) ergibt sich $Fl_N = 1$.

Die Druckfluktuation

$$\langle \Delta^2 p \rangle = \frac{k_B T}{V \kappa_S} \quad (2-21)$$

wird verursacht von longitudinalen Kompressionswellen (Schallwellen, Schallmoden) großer Wellenlänge und über

$$\rho v_{1,S}^2 = \frac{1}{\kappa_S} \quad (2-22)$$

steht sie mit der longitudinalen adiabatischen Schallgeschwindigkeit $v_{1,S}$ in Verbindung.

Die Entropiefluktuation

$$\langle \Delta^2 S \rangle = k_B \cdot c_p \quad (2-23)$$

beruht auf im System ablaufenden Diffusionsprozessen. Sie steht also mit den Transporteigenschaften des Systems (Wärmetransport) in Verbindung.

Es sei hier angemerkt, daß bei Streuexperimenten beide Prozesse im Prinzip voneinander unterscheidbar sein müssen, denn die Streuung an Schallmoden beruht auf einer inelastischen Wechselwirkung zwischen Photon und "Phonon" der Flüssigkeit - wobei das Photon Energie von dem Phonon aufnimmt oder an es abgibt -, während die Streuung an den Diffusions"moden" praktisch elastisch erfolgt.

In der Lichtstreuung ist der inelastische Prozeß als BRILLOUIN-Streuung und der elastische Prozeß als RAYLEIGH-Streuung bekannt, und beide sind mit geeigneten Spektralapparaten (Interferometern) getrennt zu analysieren.

Bei der Röntgenstreuung ist die Energieauflösung der Apparaturen jedoch nicht hoch genug, um eine solche Selektion zu ermöglichen.

Zum Abschluß des Abschnitts über Dichtefluktuation und Thermodynamik fluider Systeme sei noch eine Formel für Teilchendichtefluktuationen in zweikomponentigen Einphasensystemen, also in binären Lösungen angegeben.

Aus Gleichung (2-8) ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für statistische Schwankungen einer Zustandsgröße ΔX in binären Lösungen als

$$w(\Delta X) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{2k_B T} \left[\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \Delta \mu_1 \Delta N_1 + \Delta \mu_2 \Delta N_2 \right] \right\} \quad (2-24)$$

Die weiteren Überlegungen verlaufen ganz analog wie für einkomponentige Systeme, und man kann sofort hinschreiben:

$$\langle \Delta^2 N_1 \rangle = \frac{k_B T}{(\partial \mu_1 / \partial N_1)_{T, V, \mu_2}} \quad (2-25)$$

$$\langle \Delta^2 N_2 \rangle = \frac{k_B T}{(\partial \mu_2 / \partial N_2)_{T, V, \mu_1}}$$

und

$$\langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle = \frac{k_B T}{(\partial \mu_1 / \partial N_2)_{\mu_2, T, V}} = \frac{k_B T}{(\partial \mu_2 / \partial N_1)_{\mu_1, T, V}}$$

und für die gesamte Teilchendichtefluktuation:

$$Fl_{ges} = \frac{\langle \Delta^2 N \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{\langle N_1 \rangle}{\langle N \rangle} \cdot \frac{\langle \Delta^2 N_1 \rangle}{\langle N_1 \rangle} + \frac{2 \langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle}{\langle N \rangle} + \frac{\langle N_2 \rangle}{\langle N \rangle} \cdot \frac{\langle \Delta^2 N_2 \rangle}{\langle N_2 \rangle} \quad (2-26)$$

Nur wenn die Teilchenzahlsschwankungen von Komponente 1 und Komponente 2 statistisch unabhängig wären (d.h. $\langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle = 0$), ergäbe sich die einfache Beziehung *)

$$Fl_{ges} = \langle x_1 \rangle Fl_{N_1} + \langle x_2 \rangle Fl_{N_2} \quad (2-27)$$

wobei $\langle x_1 \rangle = \frac{\langle N_1 \rangle}{\langle N \rangle}$ und $\langle x_2 \rangle = \frac{\langle N_2 \rangle}{\langle N \rangle}$ definiert wird.

*) Da diese statistische Unabhängigkeit in Zweiphasensystemen, von denen jede Phase nur aus einer Komponente besteht, gegeben ist, kann Gl. (2-27) auf solche Systeme angewendet werden.

Die Gleichungen (2-25) und (2-26) machen deutlich, daß die Gesamtdichtefluk-
tuation Fl_{ges} , die sich - wie erwähnt, durch Streumethoden ermitteln läßt, mit
den chemischen Potentialen der Komponenten in Verbindung steht.

Zur experimentellen Anwendung bei der Untersuchung der Mischungseigenschaften
von binären Lösungen - z.B. zur Bestimmung von chemischen Potentialen, Aktivi-
tätskoeffizienten oder Mischungsenergien - sind die Gleichungen (2-25) und (2-26)
in der angegebenen Form allerdings noch nicht anwendbar.

Führt man jedoch reduzierte Schwankungsparameter

$$\Delta \xi = \frac{\tilde{V}_1 \Delta N_1 + \tilde{V}_2 \Delta N_2}{V} \quad (2-28)$$

$$\text{und} \quad \Delta \xi_2 = \frac{\Delta N_2}{N_2} - \frac{\Delta N_1}{N_1} \quad \tilde{V}_1, \tilde{V}_2 = \text{partielle Molekylvolumina}$$

ein, von denen DAVIDSON ⁶⁾ zeigen kann, daß sie statistisch nicht korreliert sind
und für deren mittlere Quadrate

$$\langle \Delta^2 \xi \rangle = \frac{1}{V} k_B T \kappa_T \quad (2-29)$$

$$\text{und} \quad \langle \Delta^2 \xi_2 \rangle = \frac{k_B T}{N_2^2 (\partial \mu_2 / \partial N_2)_{N_1, T, p}} = \frac{k_B T}{c^2 N_1 (\partial \mu_2 / \partial c)_{T, p}}$$

gilt, so läßt sich die Gesamtfluktuation Fl_{ges} in einen Dichteanteil Fl_d und einen
Konzentrationsanteil Fl_c aufspalten, wie im folgenden skizziert wird.

Gibt man die Gesamtteilchenzahl N als Funktion von Temperatur, Druck und Kon-
zentration $c = N_2/N_1$ an $[N = N(T, p, c)]$, so beträgt das totale Differential:

$$\Delta N = \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_{T, c} \Delta p + \left(\frac{\partial N}{\partial c} \right)_{T, p} \Delta c \quad (2-30)$$

Wegen $\Delta p = \frac{\Delta \xi}{\kappa_T}$ (nach Def. von κ_T ⁷⁾)

$$\frac{\Delta c}{c} = \Delta \xi_2 \quad (\text{ nach Def. von } c \text{ und } \Delta \xi_2) \quad (2-31)$$

und $\left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_{T,c} = \langle N \rangle \kappa_T$ (nach Gl. (2-16))

folgt

$$\Delta N = \langle N \rangle \Delta \xi + \left(\frac{\partial N}{\partial c} \right)_{T,p} c \Delta \xi_2 \quad (2-32)$$

und nach Quadrieren und Mittelung (unter Beachtung von $\langle \Delta \xi \cdot \Delta \xi_2 \rangle = 0$) ergibt sich

$$\langle \Delta^2 N \rangle = \langle N \rangle^2 \langle \Delta^2 \xi \rangle + \left(\frac{\partial N}{\partial c} \right)_{T,p}^2 c^2 \langle \Delta^2 \xi_2 \rangle \quad (2-33)$$

und für die Gesamtfuktuation schließlich

$$Fl_{\text{ges}} = \frac{\langle \Delta^2 N \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{\langle N \rangle}{\langle V \rangle} k_B T \kappa_T + \frac{1}{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial N}{\partial c} \right)_{T,p}^2 c^2 \langle \Delta^2 \xi_2 \rangle \quad (2-34)$$

Die Gesamtfuktuation Fl_{ges} in einer einphasigen binären Lösung setzt sich also zusammen aus einer "Dichte"fluktuation

$$Fl_d = \frac{\langle N \rangle}{V} k_B T \kappa_T = \rho k_B T \kappa_T, \quad (2-35)$$

die aus makroskopisch meßbaren Größen der Lösung berechenbar ist und aus einer "Konzentrations"fluktuation

$$Fl_c = \frac{1}{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial N}{\partial c} \right)_{T,p}^2 \frac{k_B T}{N_1 (\partial \mu_2 / \partial c)_{T,p}}, \quad (2-36a)$$

für die man mit

$$\left(\frac{\partial N}{\partial c} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial N}{\partial x_2} \right)_{p,T,x_1} \cdot \left(\frac{\partial x_2}{\partial c} \right)_{x_1} = \langle N \rangle x_1$$

erhält :

$$Fl_c = \frac{x_1 k_B T}{(\partial \mu_2 / \partial c)_{T,p}} \quad (2-36b)$$

Die Konzentrationsfluktuation hängt nur von der Zusammensetzung der Lösung und - über das chemische Potential - von der freien Mischungsenergie ab.

Dieser Abschnitt über fluide Systeme soll nicht abgeschlossen werden ohne noch einmal zu betonen, daß die Thermodynamik primär Aussagen über zeitliche Schwankungen von Zuständen oder Zustandsgrößen macht und zeitliche Mittelwerte liefert.

Erst in makroskopischen Gleichgewichtssystemen ist es erlaubt, das Zeitmittel über ein Gesamtsystem gleich dem Raummittel über die zugehörigen Subsysteme zu setzen (Ergodensatz)⁸⁾.

2.2 Ermittlung der Dichtefluktuation durch die diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung

Auch in Festkörpern (Kristallen oder amorphen Substanzen unterhalb ihrer Glas-temperatur) treten lokale zeitliche Dichteschwankungen als Folge von thermischen Anregungsprozessen auf. Diese zeitlichen Veränderungen der Partikeldichte lassen sich in einem jeden festgelegten Gebiet innerhalb der Probe durch eine (analog zu Gl. (2-18)) definierte zeitliche Partikeldichtefluktuation $Fl_{N,t}$ charakterisieren:

$$Fl_{N,t}(v_B) = \frac{\langle N^2 \rangle_t - \langle N \rangle_t^2}{\langle N \rangle_t} \quad (2-37)$$

Sie gibt die normierte mittlere quadratische Schwankung der Zahl $N(v_B)$ der Partikel an, die sich innerhalb eines fiktiven Volumens bestimmter Größe (des Bezugsvolumens v_B) befinden. Die Mittelwertbildung $\langle \rangle_t$ erfolgt über die Zeit; die Zeitintervalle müssen natürlich groß gegen die Dauer der auf molekularer

Ebene ablaufenden Prozesse sein. Im Einzelfalle kann $Fl_{N,t}$ noch von Größe und Lage des Bezugsvolumens innerhalb der betreffenden Probe abhängen, worauf später näher eingegangen wird.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Struktur von festen Polymeren interessieren aber nicht nur die lokalen zeitlichen Veränderungen der Systeme, sondern mehr noch die räumlichen Unterschiede, die zwischen den Verteilungen der Moleküle an verschiedenen Orten innerhalb der polymeren Substanz bestehen.

Zur Charakterisierung solcher Momentanstrukturen kann man eine räumliche Dichtefluktuation $Fl_{N,v}$ definieren

$$Fl_{N,v}(v_B) = \frac{\langle N^2 \rangle_v - \langle N \rangle_v^2}{\langle N \rangle_v}, \quad (2-38)$$

indem man zu einem festen Zeitpunkt die Schwankung der Partikelzahl $N = N(v_B(\vec{r}))$ innerhalb eines bestimmten Bezugsvolumens v_B als Funktion der räumlichen Lage von $v_B = v_B(\vec{r})$ betrachtet. Die Mittelwerte $\langle N \rangle_v$ sind dabei "Raummittel" über das Gesamtvolumen v der Partikelverteilung zu einem festgehaltenen Zeitpunkt:

$$N(v_B(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}') Y_B(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = \rho(\vec{r}) * Y_B(\vec{r})$$

$$\langle N \rangle_v = \langle N(v_B(\vec{r})) \rangle_v = \frac{1}{v} \int N(v_B(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2-39)$$

Die "Gestaltfunktion" Y_B des Bezugsvolumens v_B ist dabei so definiert, daß außerhalb des Bezugsvolumens $Y_B = 0$ und innerhalb des Bezugsvolumens $Y_B = 1$ wird.

Die in Gleichung (2-38) definierte räumliche Dichtefluktuation $Fl_{N,v}$ hängt im allgemeinen von der Größe des gewählten Bezugsvolumens ab, und die Änderung von $Fl_{N,v}$ mit v_B charakterisiert die Homogenität der Partikelverteilung. Sinnvoll ist es natürlich nur, v_B einerseits kleiner als v und andererseits erheblich größer als die Partikeldimensionen zu wählen.

Für physikalisch real existierende Strukturen muß die Dichtefluktuations $Fl_{N,v}(v_B)$ bei Vergrößerung von v_B natürlich einem endlichen Grenzwert zustreben. Deshalb bildet ihre Berechnung für Strukturmodelle bereits einen ersten Test dafür, ob diese Modelle zur Beschreibung der Wirklichkeit geeignet sind.

Der dreidimensionale HOSEMANNSche Parakristall⁹⁾ hat z. B. die Eigenschaft, daß die räumliche Dichtefluktuations $Fl_{N,v}$ mit $v_B^{2/3}$ anwächst¹⁰⁾. Ein solcher makroskopischer Parakristall wäre aber nicht stabil und das Modell ist deshalb zur Beschreibung von amorphen Substanzen oder Flüssigkeiten ungeeignet.

Den allgemeinen Zusammenhang zwischen der räumlichen Dichtefluktuations für Elektronen (Elektronendichtefluktuations $Fl_{el,v}$) und der Röntgenstreuintensität hat RULAND¹¹⁾ abgeleitet:

$$Fl_{el,v}(v_B) = \int \frac{1}{N_{el}} I_{e,u.}(\vec{s} \neq 0) \frac{1}{v_B} \bar{\varphi}_B^2(\vec{s}) d\vec{s} \quad (2-40)$$

Dabei ist: $I_{e,u.}(\vec{s} \neq 0)$ die kohärente Streuintensität in Elektroneneinheiten
 $\vec{s}$ der Streuvektor ($s = 2 \sin \theta / \lambda$)
 N_{el} die Elektronenzahl im ausgeleuchteten Volumen
 und $\bar{\varphi}_B(\vec{s})$ die dreidimensionale Fouriertransformierte der Gestaltsfunktion Y_B des Bezugsvolumens.

Die obige Beziehung gilt für beliebige Strukturen. Sind die streuenden Einheiten (bei der Röntgenstreuung also die Elektronen) fest an die Elektronen gebunden, so besteht zwischen Partikeldichtefluktuations Fl_N und Elektronendichtefluktuations Fl_{el} die einfache Beziehung

$$Fl_{el} = Z_N \cdot Fl_N, \quad (2-41)$$

wobei Z_N die Elektronenzahl pro Partikel ist.

Gleichung (2-40) enthält insbesondere auch noch explizit die Größe des Bezugsvolumens und beinhaltet daher keinerlei Voraussetzungen für den Verlauf von

$Fl_{el,v}$ mit v_B bzw. von $I_{e,u.}$ mit s .

Im Falle solcher isotroper Strukturen, bei denen $Fl_{N,v}$ bei Vergrößerung von v_B einem endlichen Grenzwert zustrebt, kann man Gleichung (2-40) vereinfachen und der Grenzwert $\lim_{v_B \rightarrow \infty} Fl_{el,v}(v_B)$ läßt sich durch Extrapolation der diffusen Streuintensität zum Streuwinkel 0 erhalten ¹¹⁾ *)

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(s) = \lim_{v_B \rightarrow \infty} Fl_{el,v}(v_B) \quad (2-42)$$

Je größer man nämlich in Gleichung (2-40) das Bezugsvolumen v_B macht, desto enger wird $\Phi_B(\vec{s})$, und ein umso kleinerer Bereich in s trägt zum Integral bei. Die Annäherung von $Fl_{N,v}(v_B)$ an einen endlichen Grenzwert bei Vergrößerung von v_B ist andererseits einer asymptotischen Annäherung von $I_{e.u.}(s)$ gegen einen konstanten Wert bei abnehmendem s äquivalent. Für sehr kleine s läßt sich daher $I_{e.u.}(s)$ vor das Integral ziehen und mit

$$\int \frac{1}{v_B} \Phi_B^2(\vec{s}) ds = 1 \quad (2-43)$$

erhält man aus Gleichung (2-40) beim Grenzübergang die Gleichung (2-42).

Bei anisotropen Strukturen wird $I_{e.u.}(\vec{s})$ eine Funktion des Betrages $|\vec{s}|$ und der Richtung $\vec{e} = \vec{s}/|\vec{s}|$ sein, und somit kann auch die Extrapolation von $I_{e.u.}(\vec{s})$ zum Streuwinkel 0 zu richtungsabhängigen Werten $K_{el}(\vec{e})$ führen

$$\lim_{|\vec{s}| \rightarrow 0} \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(\vec{s}) = K_{el}(\vec{e}) \quad , \quad (2-44)$$

mit deren Hilfe eine Charakterisierung der Anisotropie der Partikelverteilung vorgenommen werden kann ¹²⁾.

Eine Charakterisierung der Homogenität der Partikelverteilung ist dagegen möglich, indem man Y_B die Gestalt einer Kugel gibt. Dann erhält man:

*) Der Grenzprozeß $v_B \rightarrow \infty$ ist so zu verstehen, daß v_B zwar sehr groß werden soll, aber immer noch klein gegen das ausgeleuchtete Volumen bleibt. Würde z.B. v_B größer als das Probenvolumen, so wäre natürlich $Fl_{N,v} = 0$.

$$Fl_{el,v}(v_B) = \int \frac{1}{N_{el}} \langle I_{e,u.}(\vec{s}) \rangle_{\omega} \frac{1}{v_B} \Phi_B^2(s) d\vec{s} \quad (2-45a)$$

$v_B = \text{Kugel}$

und unter den entsprechenden Voraussetzungen wie oben

$$\lim_{v_B \rightarrow \infty} Fl_{el,v}(v_B) = \lim_{|\vec{s}| \rightarrow 0} \frac{1}{N_{el}} \langle I_{e,u.}(\vec{s}) \rangle_{\omega} \quad (2-45b)$$

$v_B = \text{Kugel}$

Anmerkung:

In der folgenden Arbeit wird - sofern es nicht im Einzelfall anders vermerkt ist oder sich aus dem Zusammenhang eindeutig anders ergibt - der Begriff Dichtefluktuations Fl oder Elektronendichtefluktuations Fl_{el} immer auf die räumlich gemittelte Dichtefluktuations für sehr große Bezugsvolumina angewendet.

$$Fl_{el} \stackrel{\text{def.}}{=} \lim_{v_B \rightarrow \infty} Fl_{el,v}(v_B) \quad (2-46)$$

2.3 Der Einfluß von Struktur und thermischer Bewegung auf die Dichtefluktuations von Festkörpern

Wie bereits am Ende von Abschnitt 2.1 erwähnt, besteht bei fluiden Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht kein Unterschied zwischen räumlicher und zeitlicher Mittelwertbildung, und bei geeignet großen Bezugsvolumina sind daher räumliche (Gl. (2-38)) und zeitliche (Gl. (2-37)) Dichtefluktuations identisch. Die Begründung hierfür liefert der Ergodensatz ^{*)}.

Bei nichtelektrolytischen einkomponentigen Flüssigkeiten im Gleichgewichtszustand läßt sich deshalb die zum Streuwinkel 0 extrapolierte Intensität der Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS) aus makroskopischen Daten berechnen (Gl. (2-42) und Gl. (2-18)):

^{*)} Der Ergoden"satz" ist eigentlich nur eine Ergodenhypothese, denn ein strenger Beweis seiner Aussagen konnte bisher nicht geführt werden ¹³⁾. Dennoch geht er meist als eine a priori -Voraussetzung in die Behandlung der Thermodynamik ein.

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(s) = \rho_{el} k_B T \kappa_T \quad (2-47)$$

Bei Kenntnis der chemischen Potentiale kann die Berechnung der Streuintensitäten auch auf mehrkomponentige Systeme ausgedehnt werden, wobei die Kleinwinkelstreuung natürlich mit der Gesamt-Elektronendichtefluktuations $Fl_{el,ges}$ in Verbindung steht:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(s) = Fl_{el,ges} = Fl_{el,d} + Fl_{el,c} \quad (2-48)$$

$Fl_{el,ges}$ setzt sich aus einem Dichteanteil

$$Fl_{el,d} = \rho_{el} k_B T \kappa_T \quad (2-49)$$

und einem Konzentrationsanteil zusammen (vgl. Gl. (2-34) bis (2-36)), für den bei binären Lösungen gilt:

$$Fl_{el,c} = (Z_{N_1} - Z_{N_2})^2 \frac{N}{N_{el}} Fl_c \quad (2-50)$$

Z_{N_1} und Z_{N_2} sind die Elektronenzahlen pro Partikel der Komponente 1 und der Komponente 2.

Der Übergang von Gleichung (2-40) auf Gleichung (2-42) bereitet hier keinerlei Schwierigkeiten, weil - wie erwähnt - die Elektronendichtefluktuations von der Größe des Bezugsvolumens v_B nicht explizit abhängt (sofern man natürlich v_B immer groß gegen molekulare Dimensionen hält).

Ein perfekter Kristall bei der Temperatur 0 Kelvin hat die zeitliche Dichtefluktuations $Fl_{N,t} = 0$, weil alle Gitterbausteine eine strenge Periodizität aufweisen und keinerlei kooperative thermische Bewegung auftritt.

Diese Feststellung gilt auch für die räumliche Dichtefluktuations, wenn man voraussetzt, daß die Dichtefunktion $N(v_B(\vec{r}))$ hinreichend glatt ist (keine Sprungstellen). Für genügend große Bezugsvolumina kann dies ohne wesentliche

Einschränkung angenommen werden, exakt erfüllt ist diese Bedingung natürlich nur bei Kontinua.

Am Temperaturnullpunkt darf ein perfekter Kristall also praktisch keine RKWS aufweisen:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(\vec{s}) = 0 \quad (2-51)$$

Bei höheren Temperaturen treten lokale Dichteschwankungen als Folge von thermischen Anregungsprozessen auf ^{*}). Da jedoch bei Festkörpern - im Unterschied zu Flüssigkeiten - die thermische Diffusion von Partikeln sehr stark behindert ist, wird man deren Beitrag zur zeitlichen Dichtefluktuatation gegenüber dem Beitrag von Gitterwellen (Phononen) praktisch vernachlässigen können.

Stehende longitudinale Gitterwellen modulieren die Partikelverteilung in einem Festkörper und tragen auf diese Weise auch zur räumlichen Dichtefluktuatation bei, und zwar umso stärker, je größer die Wellenlänge der Phononen im Verhältnis zur Ausdehnung des Bezugsvolumens v_B ist.

An dieser modulierten Dichteverteilung können Röntgenstrahlen wie an einem Übergitter gestreut werden.

Die diffuse Thermostreuung bei kleinen Winkeln durch longitudinale Phononen großer Wellenlänge läßt sich in Anlehnung an die Berechnung der Photon-Phonon-Streuung (Einphononenstreuung) für primitive kubische Kristalle ¹⁴⁾ wie folgt erhalten:

Ein Phonon mit dem Wellenvektor $\vec{k}$ ($|\vec{k}| = \frac{1}{\lambda}$) erzeugt in einem Volumen v

^{*}) Natürlich kann man Dichteschwankungen auch durch äußere Einwirkung erzeugen (z.B. Gitterwellen durch Ultraschall-Pulse). Für sie gilt im Prinzip dasselbe wie im folgenden über thermisch erzeugte Phononen gesagt wird. Die Frequenz-Obergrenze für technisch erzeugte Schallwellen liegt jedoch im GHz-Bereich ¹⁵⁾. Die Frequenzen sind damit einige Größenordnungen kleiner als die der thermischen Wellen ¹⁶⁾. Ultraschallwellen treten daher mit thermischen Gitterwellen nicht in Wechselwirkung, und sie können von der Röntgenstrahlung mit der sehr viel höheren Frequenz ($\approx 10^{18}$ Hz) auch nicht nachgewiesen werden.

eine periodische Dichteschwankung

$$\Delta \rho(\vec{k}, \vec{r}) = \rho(\vec{k}, \vec{r}) - \langle \rho \rangle_v \quad (2-52)$$

wobei
$$\rho(\vec{k}, \vec{r}) = [\Delta \rho(\vec{k}) \cos 2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}] Y_v$$

Mit
$$\cos(2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}) = \frac{1}{2} [\exp(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}) + \exp(-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r})]$$

und
$$\mathfrak{F}[\cos 2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}] = \frac{1}{2} [\delta(\vec{s} - \vec{k}) + \delta(\vec{s} + \vec{k})]$$

ergibt sich die zugehörige Streuintensität ($\mathfrak{F}$ steht als Symbol für die Fouriertransformation) als:

$$\begin{aligned} I(\vec{k}, \vec{s}) &= \mathfrak{F}[\Delta \rho^2(\vec{k}, \vec{r})] \\ &= \frac{1}{4} [\Delta \rho(\vec{k})]^2 \cdot v \cdot [\delta(\vec{s} - \vec{k}) + \delta(\vec{s} + \vec{k})] \end{aligned} \quad (2-53)$$

Der Zusammenhang zwischen der Amplitude $\Delta \rho(\vec{k})$ und der Amplitude $A(\vec{k})$ eines Partikels ist für langwellige Phononen näherungsweise gegeben durch

$$\Delta \rho(\vec{k}) = \langle \rho \rangle_v 2\pi k A(\vec{k}) \quad (2-54)$$

Aus Gleichung (2-53) und Gleichung (2-54) folgt mit $\langle \rho \rangle_v = \frac{N}{v}$:

$$I(\vec{k}, \vec{s}) = \langle \rho \rangle_v N \pi^2 k^2 A^2(\vec{k}) [\delta(\vec{s} - \vec{k}) + \delta(\vec{s} + \vec{k})] \quad (2-55)$$

Betrachtet man jedes Partikel als harmonischen Oszillator mit der mittleren Energie

$$\langle E(\vec{k}) \rangle = h\nu(\vec{k}) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu(\vec{k})}{k_B T}\right) - 1} \right],$$

so folgt für das daraus resultierende mittlere Amplitudenquadrat¹⁷⁾

$$\begin{aligned}
 \langle A^2(\vec{k}) \rangle &= \frac{h}{2 \pi^2 N v(\vec{k}) m} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{h v(\vec{k})}{k_B T}\right) - 1} \right] \\
 &= \frac{h}{2 \pi^2 N v(\vec{k}) m} \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{1 + \exp\left(\frac{h v(\vec{k})}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{h v(\vec{k})}{k_B T}\right) - 1} \right] \quad (2-56) \\
 &= \frac{h}{4 \pi^2 N v(\vec{k}) m} \coth\left(\frac{h v(\vec{k})}{2 k_B T}\right)
 \end{aligned}$$

wobei h das PLANCKsche Wirkungsquantum,

$v(\vec{k})$ die Frequenz entsprechend der Dispersionsrelation,

und m die Masse des Partikels ist.

Bei Integration über alle Wellenvektoren $\vec{k}$, wobei die Wellenzahlverteilung $P_i(\vec{k})$ für jeden Phononenzweig eine Gleichverteilung innerhalb einer Brillouin-Zone (Gestaltfunktion $Y_{1/v}$) aufweisen soll

$$P_i(\vec{k}) = v Y_{1/v}(\vec{k}) = \frac{N}{\langle \rho \rangle_v} Y_{1/v}(\vec{k}),$$

ergibt sich mit Gleichung (2-55) und Gleichung (2-56) für die Streuintensität bei kleinen Winkeln ($\vec{s} = \vec{k}$):

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{N} I(\vec{s}) &= \int \frac{1}{N} I(\vec{s}, \vec{k}) \sum_i P_i(\vec{k}) d\vec{k} \\
 &= \frac{h s^2}{2 M} \sum_i \frac{\cos^2 \alpha_i}{v_i(\vec{k})} \coth\left(\frac{h v(\vec{k})}{2 k_B T}\right), \quad (2-57)
 \end{aligned}$$

wobei M die Masse pro Elementarzelle,

und $\cos \alpha_i$ der Richtungskosinus zwischen dem Streuvektor $\vec{s}$ und der Polarisationsrichtung des Phonons $\vec{k}_i$ ist.

($\cos \alpha = 1$ für longitudinale Phononen und $\cos \alpha = 0$ für transversale Phononen.)

Die Summation erstreckt sich über alle Phononenzweige.

Für langwellige Phononen, die durch die Feinstruktur nicht beeinflusst werden¹⁸⁾, kann Gleichung (2-57) auch auf nichtkristalline Festkörper angewendet werden (Kontinuumsnäherung !).

Damit läßt sich für die thermisch diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung eines Festkörpers die allgemeine Form angeben :

$$\frac{1}{N_{el}} I_{e,u.}(\vec{s}) = \frac{\rho_{el}}{\rho_m} \frac{\hbar s^2}{2} \sum_i \frac{\cos^2 \alpha_i}{v_i(\vec{k})} \coth \left(\frac{\hbar v_i(\vec{k})}{2 k_B T} \right) \quad (2-58)$$

wobei ρ_{el} die Elektronendichte

und ρ_m die Massendichte des Festkörpers sind.

Eine Anwendung der exakten Form von Gleichung (2-58) setzt die genaue Kenntnis des Phononenspektrums und der Dispersionsrelationen $v_i(\vec{k})$ voraus, die meist nicht vorhanden sein wird.

Bei sehr kleinen Streuwinkeln kann man Gleichung (2-58) jedoch noch vereinfachen¹⁹⁾:

Transversale Phononen brauchen wegen $\cos \alpha = 0$ ohnehin nicht berücksichtigt zu werden.

Für langwellige akustische Phononen nimmt die Dispersionsrelation die Form

$$v(\vec{k}) \approx v_l(\vec{e}) k \approx v_l(\vec{e}) s \quad (2-59a)$$

an (dispersionsloser Körper), wobei $v_l(\vec{e})$ die Gruppengeschwindigkeit der Phononen in Richtung $\vec{e} = \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} = \frac{\vec{s}}{|\vec{s}|}$ ist und nicht vom Betrag $|\vec{k}|$ abhängt (harmonische Näherung).

Für langwellige optische Phononen gilt entsprechend:

$$v(\vec{k}) \approx v(0) = \text{const.} \quad (2-59b)$$

Mit der Näherung

$$\coth(x) = \frac{1}{x} + \dots \quad \text{für } x \rightarrow 0 \quad (2-60)$$

erhält man aus den Gleichungen (2-58) bis (2-60) bei Extrapolation zu $|\vec{s}| \rightarrow 0$ (d.h. auch $|\vec{k}| \rightarrow 0$):

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.} (s, \vec{e}) = \frac{\rho_{el}}{\rho_m} \frac{k_B T}{v_l^2(\vec{e})} \quad (2-61)$$

Aus der Wellengleichung für elastische Kontinua erhält man für Longitudinalwellen, die sich in 1-Richtung mit der Geschwindigkeit v_l ausbreiten, als Modul ("Longitudinalwellenmodul") die c_{11} -Komponente des Elastizitätstensors^{20,21}:

$$c_{11} = \rho_m v_l^2 \quad (2-62)$$

Der Anteil von longitudinalen Phononen an der diffusen Thermostreuung eines anisotropen elastischen Festkörpers in harmonischer Näherung (Kontinuumsnäherung) ist für $|\vec{s}| \rightarrow 0$ somit durch

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.} (s, \vec{e}) = \rho_{el} k_B T \cdot \frac{1}{c_{11}(\vec{e})} \quad (2-63)$$

gegeben. Die Komponente $c_{11}(\vec{e})$ gehört dabei zu dem transformierten Elastizitätstensor, den man erhält, wenn das körperfeste kartesische Koordinatensystem mit den Achsen (1, 2, 3) so gedreht wird, daß die 1-Achse mit der Richtung $\vec{e}$ übereinstimmt.

Den Anteil der langwelligen Thermoschwingungen an der Elektronendichtefluktuation erhält man aus Gleichung (2-63) bzw. Gleichung (2-61) durch sphärische Mittelung (vgl. Gl. (2-45)):

$$Fl_{el}(T) = \rho_{el} k_B T \left\langle \frac{1}{c_{11}(\vec{e})} \right\rangle_w \quad (2-64)$$

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß in den obigen Ableitungen weder

anharmonische Effekte, die bei höheren Temperaturen zu erwarten sind ^{*)}, noch stationäre Störstellen, die das Phononenspektrum verändern können, berücksichtigt wurden. Vernachlässigt man außerdem noch die in Kristallen oder amorphen Substanzen unterhalb der Glas temperatur ohnehin schwache temperaturinduzierte Diffusion von Partikeln oder Leerstellen, sowie die auch in sonst perfekten Kristallen bei Temperaturen größer 0 Kelvin vorhandene Gleichgewichtskonzentration an Leerstellen, so ist mit Gleichung (2-64) der thermische Beitrag $Fl_{el,th}$ an der Gesamtdichtefluktuations $Fl_{el,ges}$ eines Festkörpers gegeben. Ob und inwieweit diese Vernachlässigungen gestattet sind, werden die Experimente zeigen.

Außer der thermischen Komponente, die bei großen Bezugsvolumina gleichermaßen in die räumliche wie in die zeitliche Mittelung eingeht, enthält $Fl_{el,ges}$ noch einen Strukturbeitrag $Fl_{el,st}$, der bei imperfekten Kristallen durch stationäre Gitterfehler (Leerstellen, Fremdatome, Versetzungen) gegeben ist.

Bei amorphen Substanzen unterhalb der Glas temperatur werden eventuell vorhandene lokalisierte Defekte zwar ebenfalls eine Erhöhung des Strukturbeitrages bewirken, der Hauptanteil an $Fl_{el,st}$ wird hier aber durch die bei der glasigen Erstarrung eingefrorene Unordnung hervorgerufen werden. Zur Temperatur $T = 0$ hin muß der thermische Beitrag $Fl_{el,th}$ verschwinden und $Fl_{el,ges}$ muß mit $Fl_{el,st}$ identisch sein.

Durch Messung der Dichtefluktuations bei sehr tiefen Temperaturen sollte also über die dort noch vorhandene Gesamtdichtefluktuations eine quantitative Festlegung des Ordnungsgrades von amorphen Substanzen möglich sein.

^{*)} Bei Messungen in der Nähe des Ursprungs des reziproken Raumes sollten anharmonische Einflüsse aber gering bleiben, denn bei sehr langwelligen Thermoschwingungen werden im wesentlichen nur die harmonischen Bereiche der Wechselwirkungspotentiale berücksichtigt.

Die weitere Diskussion dieser Punkte - auch unter thermodynamischen Aspekten - wird bei der Darstellung und Interpretation der experimentellen Resultate vorgenommen werden.

2.4 Extrapolation der Streuintensität zum Streuwinkel 0

Die in Abschnitt 2.2 angegebenen Zusammenhänge zwischen diffuser Röntgenkleinwinkelstreuung und räumlich gemittelter Dichtefluktuations bei Festkörpern beziehen sich auf Momentaufnahmen der Struktur. Zur Messung der Streuintensitäten ist jedoch ein endliches Zeitintervall notwendig, und als Meßgröße kann man folglich nur den zeitlichen Mittelwert $\langle I(s \neq 0) \rangle_t$ der Streuintensität über die Meßzeit t erhalten.

Für die Fluktuation ergibt sich der Gleichung (2-40) entsprechend

$$\langle F_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}_B) \rangle_t^2 = \int \frac{1}{N} \langle I(\vec{s} \neq 0) \rangle_t \frac{1}{v_B} s^2(\vec{s}) d\vec{s} \quad (2-65)$$

Der experimentellen Bestimmung durch Streumethoden ist also nur ein zeitlicher Mittelwert der räumlichen Dichtefluktuations zugänglich.

Bei Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht bleibt dies unerheblich, weil die Zeitmittelung ohnehin bereits eine Voraussetzung zur Anwendung des Ergodensatzes ist. Im Falle von Nichtgleichgewichtszuständen (amorphen Polymeren) muß aber immer berücksichtigt werden, daß diese Systeme noch einem besseren Ordnungsgrad zustreben können und die Dichtefluktuations dann zeitabhängig wird.

Eines der wesentlichsten experimentellen Probleme bei der Bestimmung der Dichtefluktuations mit Hilfe der (diffusen) Röntgenkleinwinkelstreuung bildet die Extrapolation der gemessenen Streuintensitäten zum Streuwinkel 0, die ja grundsätzlich notwendig ist, da im Ursprung des reziproken Raumes selbst natürlich nie gemessen werden kann.

Diese Extrapolation ist nicht nur bei teilkristallinen Polymeren, wo sie unter Ausschluß der von den Phasengrenzflächen herrührenden diskreten Kleinwinkelinterferenzen vorgenommen werden muß ^{*)}, von Bedeutung. Auch bei amorphen Polymeren oder Flüssigkeiten, wo sich die Streuintensitäten bei sehr kleinen Winkeln nicht mehr wesentlich ändern, kann auf eine Extrapolation in der Regel nicht verzichtet werden. Ihr Unterlassen führt unter Umständen zu Fehlern, die in der Größenordnung der zu messenden Fluktuationswerte selbst liegen können. Dieses Problem wird daher in Kapitel 3 im Zusammenhang mit den Meßverfahren noch eingehender diskutiert.

Im folgenden seien die wesentlichsten Gründe aufgeführt, die bei kleinen Streuwinkeln für einen Anstieg der experimentell gemessenen Streuintensität I_{gem} mit geraden Potenzen des Streuvektors s sprechen.

Es soll kurz gezeigt werden, daß die an der gemessenen Streuintensität anzubringenden Korrekturen (Absorptions-, Polarisations- und Compton-Korrektur), sowie der Strukturfaktor und die thermisch diffuse Streuung (bei höheren Temperaturen) und die Interferenzfunktion des eindimensionalen Parakristalls alle in erster Näherung mit dem Quadrat des Streuvektors $s = 2 \sin \theta / \lambda$ ansteigen.

a) Inkohärente Streuung I_{inc} (Compton-Streuung)

Für ein Atom i mit Z_i Elektronen beträgt die inkohärente Streuung

$$I_{\text{inc}}(s) = Z_i - \frac{f_i^2(s)}{Z_i} \quad (2-66)$$

Der Atomformfaktor $f_i(s)$ kann für sehr kleine Werte von s durch einen quadratischen Verlauf angenähert werden:

$$f_i(s) \approx Z_i - a_i s^2 + \dots \quad (a_i = \text{const.}) \quad (2-67)$$

*) Gerade die genauere Untersuchung der Interferenzfunktion bei partiell kristallinen Polymeren ¹⁰⁾ wies auf das Vorhandensein und die Bedeutung eines Fluktuationsterms hin und gab damit den ersten Anstoß zu Untersuchungen der Dichtefluktuations bei Polymeren.

Da inkohärente Strahlung nicht interferiert, überlagern sich in einem Arrangement von N Atomen die I_{inc} -Anteile der Einzelatome einfach:

$$I_{\text{inc}}(s) = \sum_{i=1}^N Z_i \left(1 - \frac{f_i^2}{Z_i^2} \right) \quad (2-68)$$

und mit Gleichung (2-67) folgt

$$\begin{aligned} \frac{I_{\text{inc}}}{N_{\text{el}}} &= \frac{I_{\text{inc}}}{\sum_{i=1}^N Z_i} \approx 2 \frac{\sum_{i=1}^N a_i}{\sum_{i=1}^N Z_i} s^2 + \dots \\ &= \text{const}_{\text{inc}} s^2 + \dots \end{aligned} \quad (2-69)$$

wobei "const" alle nicht von s abhängigen Funktionen bezeichnet.

b) Absorptionsfaktor A

Der Absorptionsfaktor A für symmetrische Transmission an planparallelen Proben der Dicke t lautet²²⁾:

$$A(2\theta) = \frac{t}{\cos \theta} \cdot \exp(-\mu t / \cos \theta) \quad (2-70)$$

woraus mit

$$\exp(-\mu t / \cos \theta) = 1 - \mu t / \cos \theta + \frac{1}{2} (\mu t)^2 / \cos^2 \theta - \dots$$

bei kleinen Winkeln θ folgt:

$$\begin{aligned}
 A &\approx t \left[\frac{1}{\cos \theta} - \frac{\mu t}{\cos^2 \theta} + \frac{1}{2} \frac{(\mu t)^2}{\cos^3 \theta} - \dots \right] \\
 &= t \left[(1 - \sin^2 \theta)^{-1/2} - \mu t (1 - \sin^2 \theta)^{-1} + \frac{1}{2} (\mu t)^2 (1 - \sin^2 \theta)^{-2/3} - \dots \right] \\
 &= t \left[\left(1 + \frac{1}{2} \sin^2 \theta - \dots\right) - \mu t \cdot (1 + \sin^2 \theta - \dots) + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} (\mu t)^2 \cdot \left(1 + \frac{3}{2} \sin^2 \theta - \dots\right) - \dots \right] \quad (2-71) \\
 &= t \left[(1 - \mu t + \frac{1}{2} (\mu t)^2 - \dots) + \sin^2 \theta \left(\frac{1}{2} - \mu t + \frac{3}{4} (\mu t)^2 - \dots \right) \right] \\
 &= t \exp(-\mu t) + t \left(\frac{1}{2} - \mu t + \frac{3}{4} (\mu t)^2 - \dots \right) \sin^2 \theta
 \end{aligned}$$

Da

$$s^2 = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad \text{und} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2 s^2}{4} \quad , \quad (2-72)$$

erhält man für kleine s-Werte wieder

$$A(s) = t \exp(-\mu t) + \text{const}_A \cdot s^2 + \dots \quad (2-73)$$

c) Polarisationsfaktor P

$$P(2\theta) = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (2-74)$$

Aus $\cos 2\theta = 1 - 2 \sin^2 \theta$ folgt

$$\cos^2 2\theta = 1 - 4 \sin^2 \theta + 4 \sin^4 \theta$$

und mit Gleichung (2-72) ergibt sich

$$P(s) = 1 - \frac{\lambda^2}{2} s^2 + \frac{\lambda^4}{8} s^4 \quad . \quad (2-75)$$

P steigt also mit geraden Potenzen von s an, bei kleinen s-Werten gilt

$$P(s) = 1 + \text{const}_P \cdot s^2 + \dots \quad (2-76)$$

d) Strukturfaktor F der Bausteine

Für die kohärente Streuintensität $|F|^2$ einer Gruppe von n Atomen, die einen Baustein in einer nicht näher bezeichneten Struktur bilden und die die gegenseitigen Abstände $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ besitzen, gilt

$$|F(s)|^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i f_j \cos(2\pi \vec{r}_{ij} \cdot \vec{s}) \quad (2-77)$$

woraus sich mit Gleichung (2-67) und der Näherung

$$\cos(2\pi \vec{r}_{ij} \cdot \vec{s}) = 1 - 2\pi^2 (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{s})^2 + \dots$$

bei kleinen s -Werten ergibt:

$$|F(s)|^2 \approx \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n Z_i Z_j \left(1 - \frac{a_i}{Z_i} s^2\right) \left(1 - \frac{a_j}{Z_j} s^2\right) \cdot \\ \cdot (1 - 2\pi^2 (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{s})^2) \quad (2-78)$$

Bei räumlicher Mittelung erhält man für kleine s -Werte

$$\langle |F(s)|^2 \rangle \approx \left(\sum_{i=1}^n Z_i \right)^2 \left(1 - 2 \frac{\sum_i a_i}{\sum_i Z_i} s^2 - \frac{4}{3} \pi^2 R_G^2 s^2 \right) \\ = \left(\sum_{i=1}^n Z_i \right)^2 + \text{const}_F s^2 \quad (2-79)$$

Hierbei ist der Streumassenradius R_G^2 eines Bausteins als

$$R_G^2 = \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n Z_i Z_j r_{ij}^2}{\left(\sum_{i=1}^n Z_i \right)^2} \quad (2-80)$$

definiert.

e) Thermisch diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung

Die thermisch diffuse Streuung an langwelligen Phononen (Gl. (2-58)) wird durch eine additive Überlagerung von optischen und akustischen Anteilen gebildet. Für die Streuung an langwelligen longitudinal-optischen Phononen, deren Frequenz nicht mehr vom Wellenvektor abhängt, erhält man bei Einsetzen von Gleichung (2-59 b) in Gleichung (2-58):

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(\vec{s})_{L.O.} &= \frac{\rho_{el}}{\rho_m} \frac{h s^2}{2} \sum_{i_{L.O.}} \frac{1}{v_i(0)} \coth\left(\frac{h v_i(0)}{2 k_B T}\right) \\ &\approx \text{const}_{L.O.}(T) \cdot s^2 \end{aligned} \quad (2-81)$$

wobei der Faktor $\text{const}_{L.O.}$ noch eine Funktion der Temperatur ist.

Für die Streuung an dem langwelligen longitudinal-akustischen Phonon erhält man bei Einsetzen von Gleichung (2-59 a) in Gleichung (2-58):

$$\frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(\vec{s})_{L.A.} \approx \frac{\rho_{el}}{\rho_m} \frac{h s}{2 v_l(\vec{e})} \coth\left(\frac{h v_l(\vec{e}) s}{2 k_B T}\right) \quad (2-82)$$

Falls *)

$$\frac{h v_l(\vec{e}) s}{2 k_B T} \leq 1 \quad \text{bzw.} \quad T \geq \frac{h v_l(\vec{e})}{2 k_B} s \quad , \quad (2-83)$$

kann man mit hoher Genauigkeit die Näherung

$$\coth\left(\frac{h v_l(\vec{e}) s}{2 k_B T}\right) \approx \frac{2 k_B T}{h v_l(\vec{e}) s} + \frac{1}{3} \frac{h v_l(\vec{e}) s}{2 k_B T} \quad (2-84)$$

anwenden, womit sich wieder ein Anstieg mit s^2 ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(\vec{s})_{L.A.} &\approx \frac{\rho_{el}}{\rho_m} \frac{k_B T}{v_l^2(\vec{e})} + \frac{\rho_{el}}{\rho_m} \frac{h^2}{12 k_B T} s^2 \\ &\approx F_{el} + \text{const}_{L.A.}(T) s^2 \end{aligned} \quad (2-85)$$

*) Für charakteristische Phononengeschwindigkeiten von ca. $v_l \approx 3 \cdot 10^3 \text{ m/sec}$ und $s \leq 0,08 \text{ \AA}^{-1}$ ($\hat{=} 2\theta \leq 7^\circ$) ist die Bedingung (2-83) z.B. für $T \geq 58 \text{ K}$ erfüllt.

f) Eindimensionales Unordnungsmodell von ZERNICKE und PRINS
(Eindimensionaler Parakristall)

Abschließend soll gezeigt werden, daß in einem speziellen Falle, dem eindimensionalen Unordnungsmodell von ZERNICKE und PRINS²³⁾, auch die Interferenzfunktion einer ungeordneten Struktur in erster Näherung mit s^2 ansteigt *).

Für dieses Modell ist charakteristisch, daß die Abstandsverteilung $h_p(r)$ für zwei Partikeln i und $i+p$ durch die p -fache Faltung der Abstandsverteilung für nächste Nachbarn $h_1(r)$ gegeben ist:

$$h_p(r) = h_1^{*p}(r) \quad (2-86)$$

Gibt man für $h_1(r)$ eine normierte Gaußverteilung vor, so lautet deren Fouriertransformierte

$$H = \mathfrak{F}(h_1(r)) = \exp(-2\pi^2 \sigma^2 s^2) \quad (2-87)$$

und die Interferenzfunktion

$$\frac{1}{N} I(s) = \frac{1 - H^2}{1 + H^2 - 2H \cos(2\pi a s)} \quad (2-88)$$

wobei σ^2 die mittlere quadratische Schwankung von $h_1(r)$ und a der mittlere Abstand zwischen zwei Partikeln ist.

Mit den Näherungen

$$\begin{aligned} H &\approx 1 - 2\pi^2 \sigma^2 s^2 + 2\pi^4 \sigma^4 s^4 \\ H^2 &\approx 1 - 4\pi^2 \sigma^2 s^2 + 8\pi^4 \sigma^4 s^4 \end{aligned} \quad (2-89)$$

und

$$\cos(2\pi a s) \approx 1 - 2\pi^2 a^2 s^2 + \frac{2}{3}\pi^4 a^4 s^4$$

*) Es kann vermutet werden, daß auch die Interferenzfunktion von dreidimensional ungeordneten Strukturen diese Eigenschaft besitzt. In Ermangelung geeigneter Modelle ist der Beweis jedoch - vorerst ? - nicht zu führen.

folgt für die Interferenzfunktion bei kleinen Streuvektoren:

$$\frac{1}{N} I(s) \approx \frac{\sigma^2}{a^2} \left(1 + \pi^2 s^2 a^2 \left(\frac{1}{3} - \frac{\sigma^4}{a^4} \right) \right) \quad (2-90)$$

Mit
$$Fl_N = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N} I(s) = \frac{\sigma^2}{a^2} \quad (2-91)$$

läßt sich Gleichung (2-90) auch in der Form schreiben:

$$\frac{1}{N} I(s) \approx Fl_N + \pi^2 s^2 a^2 Fl_N \left(\frac{1}{3} - Fl_N^2 \right) \quad (2-92)$$

Für große Bezugsvolumina und nicht extrem stark gestörte Strukturen ist ²⁴⁾

$$Fl_N^2 \ll \frac{1}{3} \quad , \quad (2-93)$$

so daß man für kleine s-Werte erhält:

$$\frac{1}{N} I(s) \approx Fl_N + \frac{1}{3} a^2 Fl_N s^2 \quad (2-94)$$

Die in die zu messende Streuintensität eingehenden Faktoren weisen damit - soweit sie berechnet werden können - bei kleinen Streuvektoren alle eine quadratische Abhängigkeit vom Streuvektor auf. Die funktionale Beziehung, nach der die Extrapolation $\lim_{s \rightarrow 0} I(s)$ vorgenommen werden muß, wird also in erster Näherung

$$I(s) = I(0) + a s^2 \quad (2-95)$$

lauten müssen.

3. Experimentelles

3.1 Apparaturen

Zur Durchführung der temperaturabhängigen Messungen der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung wurde ein von der Fa. LEYBOLD entwickelter und für die Verwendung bei Röntgenmessungen im Durchstrahlverfahren abgeänderter Helium-Verdampferkryostat aufgebaut und zusammen mit einem Horizontalgoniometer der Fa. PHILIPS eingesetzt (Abb.1).

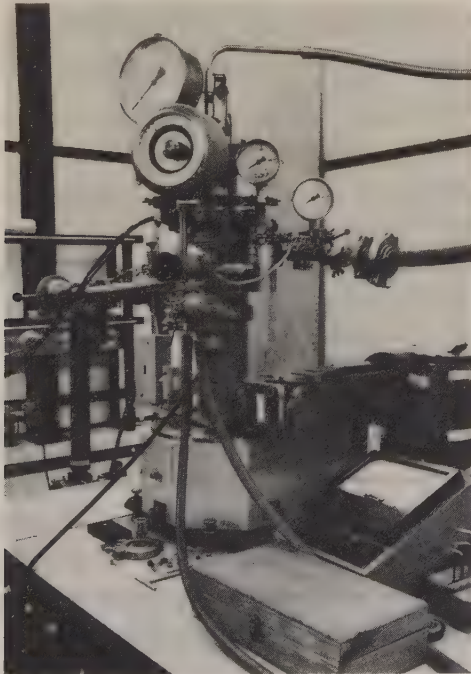


Abb.1: Apparat zur Messung der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung bis zur Temperatur des flüssigen Heliums.

Der Kryostat besteht im wesentlichen aus einem zur thermischen Isolierung auf Hochvakuum ($\approx 10^{-5}$ Torr) evakuierbaren äußeren Mantel und einer an dessen

Deckflansch einseitig aufgehängten Probenkammer, die auch von außen zugänglich ist (Abb.2).

Die Probe selbst ist auf einem für den Durchtritt der Röntgenstrahlung durchbohrten Kühlblock angebracht, der in thermischem Kontakt mit den Verdampferkammern für das flüssige Helium steht. Die Probenhalterung ist in der Ebene des Streuvektors drehbar und mit einer Winkeleinteilung versehen, um an verstreckten Proben auch richtungsabhängige Streuintensitätsmessungen durchführen zu können.

Für die Messung an Flüssigkeiten wurden kleine Küvetten unterschiedlicher Dicke (0,4 mm bis 4 mm) verwendet, deren Einfüllöffnung dicht verschließbar war und die dünne Berylliumfenster (Wandstärke ca. 100 μ) besaßen.

Das innere Probenrohr des Kryostaten kann völlig evakuiert werden, es wurde bei den Messungen aber meist mit einer kleinen Menge eines Kontaktgases gefüllt (He-Gas, Fülldruck ca. 5 Torr), um eine bessere Wärmeübertragung zwischen Probe und Kühlblock zu erreichen. (Dieser geringe He-Druck beeinflusst die Leerstreuung auch bei den kleinsten mit der Apparatur meßbaren Streuwinkeln (ca. $2\theta = 1^{\circ}$) kaum.)

Um die Wärmestrahlung von außen auf die Probe zu verringern, sind die Kaltflächen allseitig von Abschirmungen umgeben, welche durch das in Rohr-schlangen rückfließende He-Gas gekühlt werden. Der Durchtritt der Röntgenstrahlung erfolgt durch Fenster aus aluminiumbedampfter Mylarfolie. Sowohl die Abpumpleitung für das Stützvakuum als auch die Zuleitung für das flüssige Helium und die He-Abführung sind flexibel ausgeführt, um eine Drehung des gesamten Kryostaten auf dem Horizontalgoniometer bei Messung in symmetrischer Transmission oder symmetrischer Reflexion zu ermöglichen.

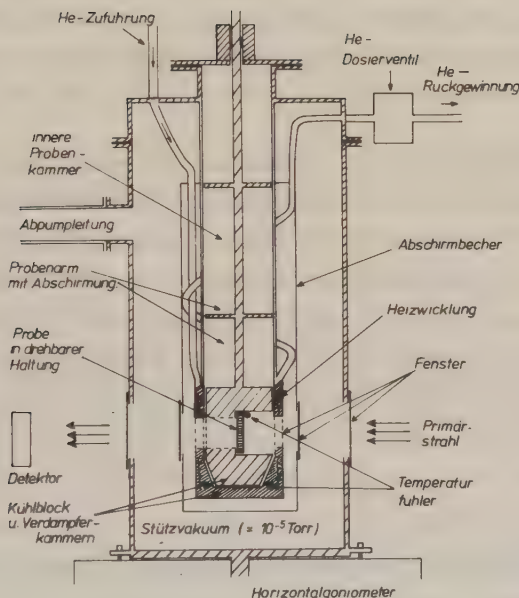


Abb. 2: Schematische Darstellung des Helium-Verdampferkryostaten.

Die Apparatur gestattet eine Variation der Präparattemperatur zwischen 4 K und 370 K ^{*)}; dabei kann die Temperatur durch eine automatische Dosierung des Helium-Durchflusses und der Heizleistung auch über lange Zeiträume (mehrere Tage) sehr genau konstant gehalten werden. Ein elektronisches Regelgerät registriert die mittels eines Thermistors und eines Kohlewiderstandes am Kühlblock gemessene Temperatur, und allen Abweichungen vom eingestellten Sollwert wird durch automatische Nachführung der Öffnungsstellung des Dosierventils und/oder Änderung der Heizleistung gegengesteuert.

^{*)} Höhere Temperaturen dürfen nicht eingestellt werden, da der für die Tieftemperaturmessung benötigte Kohlewiderstand nur bis zu 100°C ausgeheizt werden darf.

Zusätzlich wird die Temperatur durch ein direkt an der Probe angebrachtes Thermoelement überwacht. Auf diese Weise sind sehr genaue Temperatureinstellungen möglich, und die Temperaturkonstanz ist in allen Fällen besser als 1 K.

Die Messungen der Streuintensität wurden mit einem Horizontal-Diffraktometer mit Spaltblenden und Soller-Slits, und mit Cu K_{α} -Strahlung in symmetrischer Transmission ausgeführt. Die Monochromatisierung der Strahlung erfolgte durch Ni-Filter und Impulshöhendiskriminator, die Registrierung der Streuintensität mit einem Xe-Proportionaldetektor. Das Horizontalgoniometer (Fa. PHILIPS) ist zwar für den Einsatz im Weitwinkelbereich konstruiert, durch geeignete Dimensionierung des Blendensystems und die Verwendung einer in der Spaltbreite verstellbaren Streustrahlenblende konnte jedoch die Leerstreuung soweit unterdrückt werden, daß die Intensitäten bis zu einem Streuwinkel von etwa $2\theta = 1^{\circ}$ gemessen werden konnten.

Wegen der geringen Impulsraten im Bereich der diffusen RKWS waren zur Erzielung ausreichender Meßgenauigkeit auch bei hohen Röhrenleistungen und breiten Blenden zum Teil sehr lange Meßzeiten (bis zu 15 min pro Meßpunkt) notwendig. Hier erwies sich der Einsatz einer programmierbaren Goniometersteuerung mit automatischer Datenausgabe als vorteilhaft.

Für die Untersuchung der Dichtefluktuatation bei Temperaturen über 100°C wurde eine einfachere temperierbare Glocke verwendet, die in einigen Konstruktionsmerkmalen (evakuierbarer Außenmantel und aufheizbare innere Probenkammer) der obigen Apparatur entspricht und die bereits früher beschrieben wurde ²⁴⁾.

Außerdem wurden ergänzenden Untersuchungen (Kristallinität, Absorption, Doppelbrechung und Vorzugsorientierung) mit den entsprechenden kommerziellen Geräten (Differentialkalorimeter PERKIN-ELMER 1b, Röntgenweitwinkelgoniometer mit Kristallmonochromator, Polarisationsmikroskop Orthoplan mit Kippkompensator und KIESSIG-Flachfilmkamera) durchgeführt.

3.2 Meßverfahren und Normierung

Von allen Präparaten wurden Streukurven im Kleinwinkelbereich bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und Leerstreuungskorrekturen gemäß

$$J(s) = J_{\text{obs}}(s) - \exp(-\mu t) J_{\text{leer}}(s) \quad (3-1)$$

vorgenommen. Dabei ist $J_{\text{obs}}(s)$ die mit dem Spaltblendensystem gemessene Gesamtstreuintensität, J_{leer} die Leerstreuung ohne Probe (Blendenstreuung, Streuung an Kryostat- und Küvettenfenstern), μ der lineare Absorptionskoeffizient und t die Schichtdicke der Proben.

Die Messung der Streuintensität erfolgte in Schritten von $\Delta(2\theta) = 0.5^\circ$, zur Erzielung einer genügend hohen Genauigkeit wurden für jeden Meßpunkt mindestens 10^4 Impulse aufsummiert.

In Abbildung 3 ist der charakteristische Verlauf der Streuintensitäten $J(s)$ für verschiedene Substanzklassen in der Nähe von $s = 0$ dargestellt.

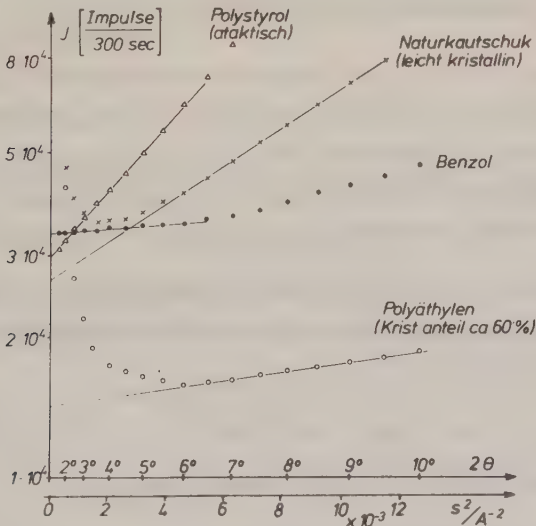


Abb.3: Kleinwinkelstreuung einer Flüssigkeit, eines amorphen und zweier teilkristalliner Polymere bei Raumtemperatur (Schichtdicke je etwa 1 mm), Auftragung $\log J$ gegen s^2 .

Während die Flüssigkeitsstreuung (Benzol) bei kleinen Winkeln fast konstant bleibt, tritt bei amorphen Polymeren auch bei kleinen Winkeln bereits ein deutlicher Anstieg der Streuintensität auf. Die teilkristallinen Polymere zeigen dagegen bei kleinen Winkeln zuerst den bekannten steilen Intensitätsabfall der Phasengrenzflächenstreuung, der dann allmählich in einen - je nach Kristallanteil mehr oder minder starken - Anstieg im Bereich des Ausläufers des amorphen Halos übergeht.

Wie in der Linearisierung der Streukurven bei der halblogarithmischen Auftragung gegen s^2 in Abbildung 3 zum Ausdruck kommt, läßt sich die diffuse Kleinwinkelstreuung $J(s)$ außerhalb der Phasengrenzflächenstreuung und eventueller Partikelstreuung an Verunreinigungen durch Funktionen des Typs ^{*)}

$$J(s) = J(0) \exp \left(\frac{a}{J(0)} \cdot s^2 \right) \quad (3-2)$$

gut wiedergeben. Gleichung (3-2) stimmt in der Anfangsentwicklung mit der theoretisch zu erwartenden Beziehung (2-95) überein, bei größeren Winkeln berücksichtigt sie offenbar näherungsweise noch Glieder höherer Ordnung mit geraden Potenzen von s .

Mit Ausnahme von Polycarbonat ließ sich bei allen untersuchten Polymeren die Streukurve $J(s)$ in einem ausreichend großen Winkelintervall (mindestens $\Delta(2\theta) = 4^\circ$) durch Exponentialfunktionen des Typs (3-2) recht gut annähern und auf diese Weise eine sinnvolle Extrapolation zum Streuwinkel 0 vornehmen.

Bei Polycarbonat konnte die Extrapolation durch eine Regression höherer Ordnung durchgeführt werden, dabei wurden die Meßwerte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an Funktionen des Typs

$$J(s) = J(0) + as^2 + bs^4 \quad (3-3)$$

angepaßt. a und b sind nur von der Temperatur abhängige Parameter.

^{*)} Die Beziehungen in diesem Abschnitt sind der Einfachheit halber für isotrope Substanzen angegeben. Bereits früher¹²⁾ hatte sich aber gezeigt, daß sie in ganz analoger Weise auch bei anisotropen Substanzen angewendet werden können.

Die bei der Extrapolation der Streukurven Gleichung (3-2) oder (3-3) erhaltenen Intensitätswerte $J(0)$

$$J(0) \stackrel{\text{def.}}{=} \lim_{s \rightarrow 0} J(s) \quad (3-4)$$

können noch nicht direkt zur Berechnung der Dichtefluktuations verwendet werden.

Um $J(0)$ und die fluktuationsbedingte Intensität $I_{e.u.}(0)$

$$I_{e.u.}(0) \stackrel{\text{def.}}{=} \lim_{s \rightarrow 0} I_{e.u.}(s \neq 0) \quad (3-5)$$

miteinander zu verknüpfen, ist zum einen eine geeignete Normierung der Primärstrahlintensität vorzunehmen, zum anderen ist der Einfluß der Streugeometrie und des Absorptionsverhaltens der Substanzen zu berücksichtigen.

Die Bestimmung der Primärstrahlintensität erfolgt mit Hilfe der aus makroskopischen Daten berechenbaren Kleinwinkelstreuung von Flüssigkeiten (vgl. Gl. (2-47)). Dieses Verfahren hat sich bereits früher bewährt ²⁴⁾ und wird hier zusammen mit den Untersuchungen der Dichtefluktuations bei Flüssigkeiten in Kapitel 4 dargestellt.

Im folgenden sei daher die Integralintensität I_p des Primärstrahls als bekannt vorausgesetzt.

Der Zusammenhang zwischen der fluktuationsbedingten Intensität $I_{e.u.}(s)$

$$I_{e.u.}(s) = \mathcal{F}(\Delta \rho_{el}^2) \quad (3-6)$$

und der von einer planparallelen Probe der Dicke t gestreuten Intensität $I(s)$ lautet bei kleinen Winkeln und bei punktförmigem unpolarisiertem Primärstrahl

$$I(s) = E \cdot I_{e.u.}(s) \cdot A(s) \cdot P(s) \cdot I_p$$

bzw. für $s \rightarrow 0$

$$I(0) = E \cdot I_{e.u.}(0) \cdot A(0) \cdot I_p \quad (3-7)$$

Dabei wird die Konstante E durch das Streuvermögen eines Elektrons festgelegt, A ist der Absorptionsfaktor für Einfachstreuung

$$A(2\theta) = \frac{t}{\cos \theta} \exp\left(\frac{-\mu t}{\cos \theta}\right) ; \quad A(0) = t \cdot \exp(-\mu t) ,$$

P der Polarisationsfaktor

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} ; \quad P(0) = 1$$

und I_p die Integralintensität des Primärstrahls am Ort der Messung.

Bei Transmissionsmessungen sind die Streuintensität $I(0)$ und die Elektronendichtefluktuation Fl_{el} also durch die Beziehung

$$Fl_{el} = \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(0) = c' \cdot \frac{I(0)}{N_{el} t \exp(-\mu t)} \quad (3-8)$$

verknüpft, wobei c' eine von den Probeneigenschaften unabhängige Konstante ist, die nur von der Streugeometrie und der Primärstrahlintensität abhängt. Sie bedarf hier keiner genaueren Festlegung, da sie durch Eichmessungen (z.B. mit Flüssigkeiten) gewonnen werden kann.

Für experimentelle Anwendungen läßt sich Gleichung (3-8) noch in eine etwas praktischere Form bringen:

Die Elektronendichte $\rho_{el} = \frac{N_{el}}{V}$ steht mit der Massendichte (spezifischen Dichte) $\rho_m = \frac{m}{V}$ durch

$$\rho_{el} = \frac{Z_N}{m} \rho_m = \frac{N_A}{M_N} Z_N \rho_m \quad (3-9)$$

in Verbindung, wobei Z_N die Elektronenzahl pro Partikel, m die Masse eines Partikels, M_N die Molmasse der Partikel und N_A die Avogadro-Konstante ist.

Aus Gleichung (3-8) und Gleichung (3-9) erhält man

$$Fl_{el} = c \frac{Z_N}{M_N} \frac{\mu}{\rho_m} \cdot \frac{I(0)}{\mu t \exp(-\mu t)} \quad (3-10)$$

wobei die apparatespezifische Konstante c wieder alle nicht substanz- und probeneigenen Größen zusammenfaßt und sich durch Normierungsmessungen bestimmen läßt.

Bei Veränderungen der Streugeometrie oder der Primärstrahlintensität (z.B. durch Abnutzung der Röhre oder Veränderung der Zählrohrcharakteristik) muß c jeweils neu ermittelt werden, weshalb in regelmäßigen Zeitabständen Überprüfungen und - wenn notwendig - Korrekturen der Normierung vorgenommen wurden.

Außer $I(0)$ und $\mu t \exp(-\mu t)$ sind in Gleichung (3-10) alle Faktoren weder temperatur- noch kristallinitätsabhängig. Für die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsfaktors gilt dagegen

$$\mu t(T) = \frac{\mu_0}{\rho_0} \rho t = \frac{\mu_0}{\rho_0} \frac{\rho_0 t_0}{(1 + 2\alpha T)} \approx \mu_0 t_0 (1 - 2\alpha T), \quad (3-11)$$

wobei α der lineare Ausdehnungskoeffizient ist und der Index 0 die Werte bei der Referenztemperatur (Raumtemperatur) bezeichnet.

Mit Gleichung (3-11) folgt in 1. Näherung

$$\exp(-\mu t) \approx \exp(-\mu_0 t_0) (1 + 2\alpha T \mu_0 t_0) \quad (3-12)$$

und

$$\mu t \exp(-\mu t) \approx \mu_0 t_0 \exp(-\mu_0 t_0) (1 + 2\alpha T (\mu_0 t_0 - 1)) \quad (3-13)$$

Eine Temperaturkorrektur des Absorptionskoeffizienten braucht aber nicht ausgeführt zu werden, da eine Abschätzung des Korrekturfaktors in Gleichung (3-13) mit dem für Polymere unterhalb T_G etwa repräsentativen Wert von $\alpha = 5 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ auch in ungünstigen Fällen ($\mu_0 t_0 \approx 0.3$, $T = -270^{\circ}\text{C}$) ergibt:

$$1 + 2\alpha T (\mu_0 t_0 - 1) \leq 1.02$$

Die obigen Beziehungen gelten in der angegebenen einfachen Form nur bei Intensitätsmessungen mit punktförmigen Blenden. Bei Apparaturen mit Spaltblendensystem wird die Intensitätskurve $I(s)$ verschmiert und bei der Extrapolation $s \rightarrow 0$

tritt dadurch ein zusätzlicher Term auf, dessen Größe im folgenden abgeschätzt werden soll:

Der Zusammenhang zwischen der idealen (mit einem Punktblendensystem gemessenen) Intensitätskurve $I(s)$ und der spaltverschmierten Intensitätskurve $J(s)$ ist bei einem unendlich dünnen Spaltsystem durch

$$J(s) = \int_{-\infty}^{\infty} W(y) I(\sqrt{s^2 + y^2}) dy \quad (3-14)$$

gegeben, wobei die Intensitätsverteilung des Primärstrahls parallel zur Spaltlänge mit $W(y)$ bezeichnet wurde.

Setzt man die ideale Streukurve $I(s)$ bei kleinen Winkeln in erster Näherung als

$$I(s) = I(0) + as^2 \quad (3-15)$$

an, so erhält man durch die Spaltverschmierung

$$J(s) = \int_{-\infty}^{\infty} W(y) \{I(0) + as^2 + ay^2\} dy \quad (3-16)$$

$$= \{I(0) + as^2\} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} W(y) dy + a \int_{-\infty}^{\infty} y^2 W(y) dy$$

bzw.

$$\frac{J(s)}{\int_{-\infty}^{\infty} W(y) dy} = I(0) + as^2 + a\sigma_W^2 \quad (3-17)$$

wobei σ_W^2 als 2. Moment des Primärstrahlprofils

$$\sigma_W^2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} y^2 W(y) dy}{\int_{-\infty}^{\infty} W(y) dy} \quad (3-18)$$

definiert wurde.

Berücksichtigt man, daß das Integral über das Primärstrahlprofil $W(y)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(y) dy = I_P$$

bereits in den Normalisierungskonstanten c' bzw. c enthalten ist, so lautet Gleichung (3-17) bei Angabe aller Größen in Elektroneneinheiten

$$J_{e.u.}(s) = I_{e.u.}(0) + a_{e.u.} s^2 + a_{e.u.} \sigma_W^2 \quad (3-19)$$

und für $s \rightarrow 0$

$$J_{e.u.}(0) = I_{e.u.}(0) \left(1 + \frac{a_{e.u.}}{I_{e.u.}(0)} \sigma_W^2 \right) \quad (3-20)$$

Ebenso wie $I_{e.u.}(s)$ steigt also auch die spaltverschmierte Streuintensität $J_{e.u.}(s)$ bei kleinen Winkeln in erster Näherung mit dem Quadrat des Streuvektors an, jedoch ergibt sich bei der Extrapolation zu $s \rightarrow 0$ ein zusätzlicher Term, dessen Größe von der relativen Steigung $a/I(0)$ der Streukurven sowie von den Primärstrahldimensionen abhängt.

Abbildung 4 zeigt die Intensitätsverteilung $W_P(y)$ des Primärstrahls für die von uns verwendete Apparatur. Sie wurde durch Photometrie eines in der Zählrohrebene aufgenommenen Primärstrahlphotos gewonnen.

Die zur Berechnung von σ_W^2 benötigte Intensitätsverteilung $W(y)$ ergibt sich durch Faltung von $W_P(y)$ mit der Gestaltsfunktion $Y_Z(y)$ des Zählrohrspaltes:

$$W(y) = W_P(y) * Y_Z(y) \quad (3-21)$$

und die zweiten Momente sind folglich additiv:

$$\sigma_W^2 = \sigma_{W_P}^2 + \sigma_{Y_Z}^2 \quad (3-22)$$

Das Profil $W_P(y)$ ist in guter Näherung trapezförmig; es läßt sich daher durch Faltung zweier Rechteckprofile W_{P1} und W_{P2} zusammensetzen, deren

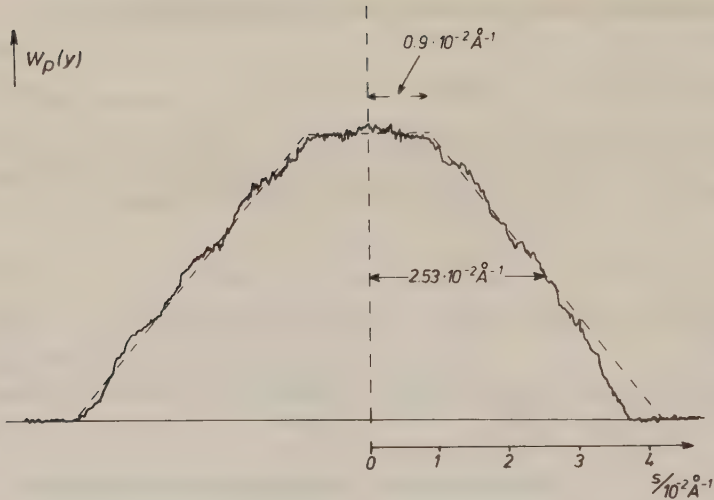


Abb.4: Profil $W_P(y)$ des Primärstrahls gemessen in der Zählrohebene (Abszisse s parallel zur Spaltrichtung y).

zweite Momente dann wiederum addiert werden können. Da auch Y_Z ein Rechteckprofil ist, reduziert sich das Problem der Berechnung von σ_W^2 auf eine Addition der zweiten Momente von drei Rechteckprofilen

$$\sigma_W^2 = \sigma_{W_{P1}}^2 + \sigma_{W_{P2}}^2 + \sigma_{Y_Z}^2 \quad (3-23)$$

die leicht durchgeführt werden kann, da für ein Rechteckprofil R mit der Basislänge $2y_R$ gilt :

$$\sigma_R^2 = \frac{1}{y_R} \int_0^{y_R} y^2 dy = \frac{y_R^2}{3} \quad (3-24)$$

In Tabelle 1 sind die zweiten Momente für die von uns verwendete Apparatur (WW-Goniometer mit Soller-Slits) und für eine kommerzielle KRATKY-Kamera zusammengestellt.

	$\sigma_{W_P}^2$	$\sigma_{Y_Z}^2$	$\sigma_W^2 = \sigma_{W_P}^2 + \sigma_{Y_Z}^2$
WW-Goniometer	$3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-2}$
KRATKY-Kamera	$3,3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$

Tabelle 1: Zweite Momente von Primärstrahlprofilen für verschiedene Kamera-Typen.

Die σ_W^2 -Werte unterscheiden sich bei beiden Apparaturen etwa um eine Zehnerpotenz. Der hohe σ_W^2 -Wert der KRATKY-Blendenanordnung hat zur Folge, daß der Korrekturfaktor in Gleichung (3-20) für die Spaltverschmierung auch bei mäßigen Steigungen der Streukurve bereits beachtliche Werte annimmt, wie Tabelle 2 zeigt.

	$\frac{a_{e.u.}}{I_{e.u.}(0)}$	WW-Goniometer $1 + \frac{a_{e.u.}}{I_{e.u.}(0)} \sigma_W^2$	KRATKY-Kamera
Benzol	$0,091 \cdot 10^{20} \text{ \AA}$	1,00	1,04
Polyäthylen ($W_{Cr} = 0,6$)	$0,21 \cdot 10^{22} \text{ \AA}^2$	1,01	1,09
Polyäthylen ($W_{Cr} = 0,4$)	$0,39 \cdot 10^{22} \text{ \AA}^2$	1,02	1,17
Naturkautschuk (leicht kristallin)	$0,91 \cdot 10^{22} \text{ \AA}^2$	1,04	1,39
Polystyrol	$1,5 \cdot 10^{22} \text{ \AA}^2$	1,06	1,65

Tabelle 2: Normierungskorrekturen bei Messung mit Spaltblendensystemen für verschiedene Substanzen bei Raumtemperatur (Probendicke je ca. 1 mm).

Die Größenordnungen der Korrekturfaktoren in Tabelle 2 sind für die jeweiligen Substanzklassen charakteristisch. Für die von uns verwendete Apparatur bleiben sie in allen Fällen relativ gering und wurden überdies in die Normierung mit einbezogen.

Es soll jedoch noch einmal hervorgehoben werden, daß eine Nichtberücksichtigung der Spaltverschmierung bei Messungen mit KRA TKY-Kameras (oder anderen Anordnungen, die lange Blenden und keine Soller-Slits besitzen) zu erheblichen Fehlern führen kann, die sich bei amorphen Polymeren in der Größenordnung von 50 % der Gesamtintensität $I_{e.u.}(0)$ - d.h. also auch der Fluktuation - bewegen. Dieser Umstand wird leicht übersehen, da die Streukurven von amorphen Polymeren im Kleinwinkelbereich verhältnismäßig flach erscheinen - zumindest im Vergleich zur Weitwinkelstreuung oder zur Phasengrenzflächenstreuung von teilkristallinen Polymeren.

Bei Studien der Temperaturabhängigkeit der Dichtefluktuat ion ist außerdem zu beachten, daß sich nicht nur $I_{e.u.}(0)$ bzw. Fl_{el} mit der Temperatur verändern, sondern auch die relative Steigung $a_{e.u.}/I_{e.u.}(0)$ der Streukurven. (Für den Anteil der thermisch diffusen Streuung an der Dichtefluktuat ion ist das nach Gleichung (2-81) und Gleichung (2-85) unmittelbar zu erwarten.)

Schließlich hat sich experimentell gezeigt, daß die relative Steigung $a_{e.u.}/I_{e.u.}(0)$ auch noch von der Probendicke bzw. dem Absorptionskoeffizienten μt abhängt. (Bei Zunahme der Dicke t nimmt $a_{e.u.}/I_{e.u.}(0)$ ab.)

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß für quantitative Untersuchungen der Dichtefluktuat ion eine genaue Überprüfung der experimentellen Bedingungen notwendig ist und gegebenenfalls für jede Temperatur und jede Probendicke eine Extrapolation der Intensitäten zum Streuwinkel 0 einschließlich der Bestimmung der Steigung der Streukurve vorgenommen werden muß.

3.3 Einfluß von Probendicke und Absorptionskoeffizient

Bereits bei früheren Untersuchungen an Polymeren²⁴⁾ und an Wasser^{25, 26)} wurde eine Zunahme der zum Streuwinkel 0 extrapolierten Intensität $I_{e.u.}(0)$ - also der Streuintensität nach Korrektur mit dem Absorptionsfaktor für Einfachstreuung $A = te^{-\mu t}$ - gefunden.

Über die Ursache dieses Effekts herrscht noch keine Klarheit. Einige Autoren führen ihn auf Mehrfachstreuung zurück^{25, 26)}, andere Resultate im Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit dieser Zusatzstreuung sprechen jedoch gegen eine solche Annahme²⁴⁾.

Abbildung 5 zeigt an Hand einiger ausgewählter Beispiele, daß die Dickenabhängigkeit von $I_{e.u.}(0)$ sehr stark mit dem linearen Absorptionskoeffizienten μ zunimmt. Für diese Messungen wurden reine Flüssigkeiten ausgewählt, weil hier zusätzlich zu den experimentellen Daten auch noch der sich bei der Extrapolation $\mu t \rightarrow 0$ ergebende Wert berücksichtigt werden und mit dem theoretischen Wert nach Gleichung (2-47) verglichen werden kann. Der Fluktuationswert nach Gleichung (2-47) diente zugleich zur Normierung.

Durch die (nur empirisch begründete) halblogarithmische Auftragung von $I_{e.u.}(0)$ gegen μt kann man offenbar eine Linearisierung der Meßwerte erreichen, und sie läßt - bei nicht zu großen linearen Absorptionskoeffizienten - eine Extrapolation zur Probendicke 0 zu.

Bei hohen linearen Absorptionskoeffizienten wird die Zunahme der Streuintensität mit dem Faktor μt jedoch so stark, daß eine sinnvolle Extrapolation der Meßdaten aus Bereichen realisierbarer homogener Probendicken zu $\mu t = 0$ nicht mehr möglich ist. (Bei Tetrachlorkohlenstoff beträgt der Faktor μt bei einer Küvettendicke von $t = 0,55$ mm bereits $\mu t = 8,6$). Für Dichtefluktationsmessungen an solchen Substanzen empfiehlt es sich dann, kurzwelligere Röntgenstrahlung (statt CuK_α z.B. MoK_α) mit entsprechend geringeren μ -Werten zu verwenden.

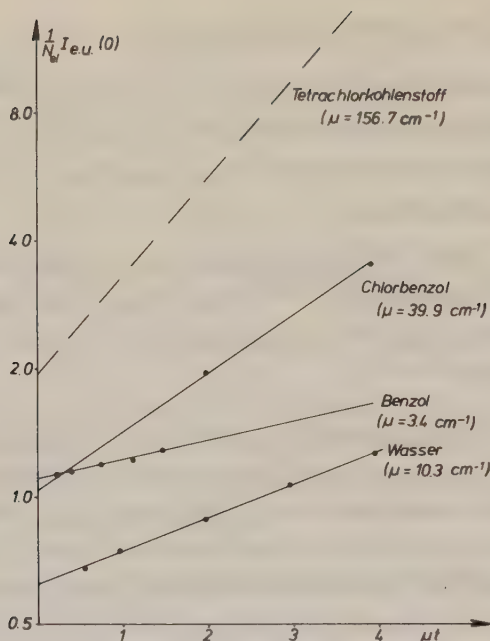


Abb. 5: Zunahme der normierten Streuintensität mit dem Faktor μt bei verschiedenen linearen Absorptionskoeffizienten.

Es kann daher nicht völlig ausgeschlossen werden, daß die starke Zunahme der diffusen Streuintensität mit dem Faktor μt zumindest zu einem Teil auf nicht ausreichende Monochromatisierung zurückzuführen ist, jedoch ergaben einige exemplarische Messungen an Chlorbenzol an einer Apparatur mit Quarzmonochromator plus Impulshöhendiskriminator ganz ähnliche Kurven wie in Abbildung 5.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Polymere besaßen eine relativ geringe Dickenabhängigkeit der Streuintensität (die Absorptionskoeffizienten μ lagen in allen Fällen unter dem des Wassers), und die Extrapolation zu $\mu t = 0$ konnte mittels der halblogarithmischen Auftragung wie in Abbildung 5 vorgenommen werden.

4. Dichtefluktuatıon bei niedermolekularen Flüssigkeiten und Kristallen

Zur Vorbereitung der Untersuchungen an amorphen und teilkristallinen Polymeren wurden Messungen der Dichtefluktuatıon an niedermolekularen Substanzen durchgeführt, um die in Kapitel 2 zusammengestellten thermodynamischen und festkörpertheoretischen Beziehungen hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf die diffuse RKWS zu überprüfen und um die Normierung der Primärstrahlintensität vorzunehmen.

Für die Messungen wurden Benzol und Cyclohexan verwendet, weil diese Flüssigkeiten einen niedrigen linearen Absorptionskoeffizienten und damit auch eine geringe Dickenabhängigkeit der Streuintensität besitzen, und weil ihre thermodynamischen Daten sehr genau bekannt sind ^{27, 28)}.

Abbildung 6 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Elektronendichtefluktuatıon von Benzol, die oberhalb von $T = 90 \text{ K}$ in ähnlicher Form bereits von RATHJE ²⁴⁾ gemessen wurde. Die Kurve ist bei Raumtemperatur an den thermodynamisch nach Gleichung (2-18) bzw. Gleichung (2-47)

$$Fl_{el} = \rho_{el} k_B T \kappa_T$$

berechneten Fluktuationswert $Fl_{el} (T = 295 \text{ K}) = 1,11$ angepaßt worden.

$$(\kappa_T (T = 295 \text{ K}) = 9,6 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^2}{\text{dyn}})$$

Bei langsamer Temperaturniedrigung (im Bereich der erwarteten Phasenübergänge wurde mit Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeiten von je etwa $0,07^\circ/\text{min}$ gearbeitet) nimmt die Dichtefluktuatıon ab, wobei eine beträchtliche Unterkühlung unter den Gleichgewichts-Kristallisationspunkt von $278,6 \text{ K}$ auftritt, ehe bei etwa 273 K spontan die Kristallisation einsetzt. Sie wird von einem starken Abfall der Dichtefluktuatıon begleitet (vgl. auch Abb.8).

In der kristallinen Phase führt die Temperaturniedrigung dann zu einer weiteren Abnahme der Dichtefluktuatıon, wie es für den auf kooperative thermische Bewegung zurückzuführenden Anteil

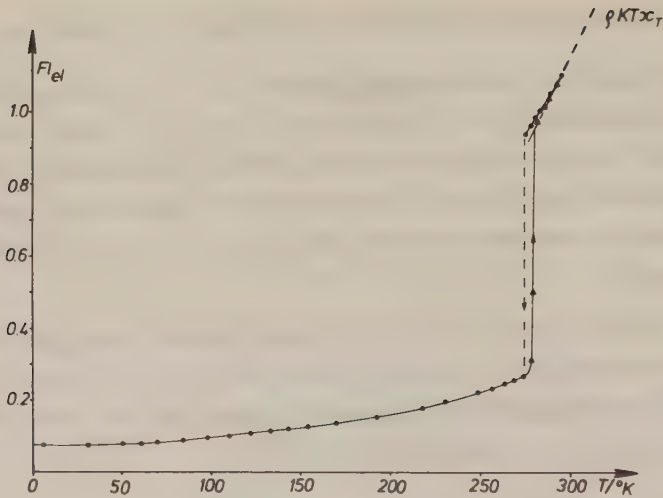


Abb.6: Elektronendichtefluktuat von Benzol als Funktion der Temperatur (• Abkühlkurve, ▲ Aufheizkurve).

$$Fl_{el}(T) = \frac{\rho_{el} k_B T}{\rho_m v_l^2} = \frac{\rho_{el} k_B T}{c_{11}}$$

nach Gleichung (2-61) und Gleichung (2-64) ja auch zu erwarten ist. Bemerkenswert ist aber, daß auch bei sehr tiefen Temperaturen ($T \rightarrow 0$) noch ein endlicher Fluktuationswert $Fl_{el}(0)$ existiert, obwohl der thermische Beitrag hier natürlich völlig verschwinden muß.

Als Ursache für diesen endlichen Wert der Dichtefluktuat kommen einerseits Verunreinigungen in Frage (z.B. durch in der flüssigen Phase gelöste Luft, deren Moleküle bei der Kristallisation mit in das kristalline Gitter eingeschlossen werden), andererseits können sich bei der sehr schnell erfolgenden Erstarrung (vgl. auch Abb.8) wohl nur sehr kleine Kristalle mit einer hohen Konzentration an Störstellen und starken inneren Spannungen bilden. Außerdem ist es möglich, daß durch die in der kristallinen Phase etwas schneller durchgeführte Abkühlung

bereits bei einer höheren Temperatur die zugehörige Gleichgewichtskonzentration an Leerstellen eingefroren wird, die bei tieferen Temperaturen dann einen zusätzlichen Beitrag zur Dichtefluktuations liefert.

Den Anteil der Leerstellenkonzentration an der Elektronendichtefluktuations kann man mit

$$F_{el,L}^1 = \frac{N_L}{N_P} Z_L F_L \quad (4-1)$$

ansetzen, wobei N_L die Zahl der Leerstellen, N_P die Zahl der besetzten Gitterplätze, Z_L das Elektronendefizit pro Leerstelle bzw. die Elektronenzahl pro Gitterplatz (bei Benzol $Z_L = 42$) und F_L die Leerstellenfluktuations bedeutet. Für eine gasstatistische Verteilung von Leerstellen gilt $F_L = 1$ und mit $F_{el}^1(T=0) = 0,08$ ergibt sich

$$\frac{N_L}{N_P}(T=0) \approx 0,002.$$

Um die geringe Reststreuung bei $T=0$ zu erklären, reicht also bereits eine Leerstellenkonzentration von 0,2% aus. Nimmt man an, daß der bei $T=0$ noch vorhandene Untergrund bis zum Schmelzpunkt konstant bleibt, so kann man aus der verbleibenden Differenz $F_{el}^1(T) - F_{el}^1(0)$ die Schallgeschwindigkeit für langweilige longitudinale Phononen in harmonischer Näherung nach Gleichung (2-61) berechnen und somit Aussagen über die elastischen Eigenschaften des festen Benzols machen. Leider lagen uns hierfür keine Vergleichswerte aus Ultraschall- oder Hyperschallmessungen (BRILLOUIN-Streuung) vor.

In der Nähe des Schmelzpunktes ($T_M = 278,6\text{ K}$) zeigt sich beim Aufheiz- und Abkühlprozeß immer eine deutliche Hysterese; oberhalb von T_M stimmt der Temperaturverlauf der Aufheizkurve sehr gut mit den nach Gleichung (2-18) berechneten Werten überein.

Bei Kenntnis der adiabatischen Kompressibilität - die allerdings auf direktem Weg experimentell nur schwierig zu bestimmen ist - oder der adiabatischen Schallgeschwindigkeit kann man aus den Gleichungen (2-20) bis (2-22) auch den Phononenanteil $F_{el,p}^1$ an der Gesamtdichtefluktuations in der flüssigen

Phase ermitteln. Mit $v_1 = 1,474 \cdot 10^3$ m/sec (aus der BRILLOUIN-Streuung)²⁹⁾ erhält man für Raumtemperatur

$$Fl_{el,p}(T = 295 \text{ K}) = \frac{\rho_{el} k_B T}{2 \rho_m v_1} = 0,61$$

Der Phononenanteil an der Gesamtfluktuation beträgt also etwa 55 %. Leider ist in der obigen Literaturstelle der v_1 -Wert nur bei Raumtemperatur angegeben, und da der Temperaturkoeffizient der Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten recht groß sein dürfte, sind keine Rückschlüsse auf den Wert direkt oberhalb von T_M möglich.

Es ist jedoch bekannt, daß die adiabatischen Schallgeschwindigkeiten am Schmelzpunkt einen Sprung aufweisen, der bei vielen untersuchten anorganischen und organischen Substanzen in bemerkenswerter Übereinstimmung etwa

$$\frac{v_{\text{Kristall}}(T_M)}{v_{\text{Flüssigkeit}}(T_M)} = 1,22 \quad (4-2)$$

beträgt³⁰⁾.

Für den Phononenanteil an der Dichtefluktuation ergibt sich dadurch am Schmelzpunkt ein Sprung von etwa

$$\frac{Fl_{el,p}(T \geq T_M)}{Fl_{el,p}(T \leq T_M)} \approx \left[\frac{v_{\text{Kristall}}(T_M)}{v_{\text{Flüssigkeit}}(T_M)} \right]^2 \approx 1,5 \quad (4-3)$$

wenn man Änderungen der Dichte vernachlässigt.

Die empirische Feststellung (4-2) gilt für Ultraschall-Frequenzen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich der Quotient in Gleichung (4-2) und damit auch in Gleichung (4-3) verkleinert, wenn man von Ultraschall- zu Hyperschall-Frequenzen übergeht. Grund: Die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten nimmt gerade in diesem Frequenzbereich^{*)} noch deutlich zu³¹⁾, während für Festkörper bei

*) Die charakteristischen Relaxationszeiten der Volumen-Viskosität liegen bei Flüssigkeiten etwa im Bereich $T = 10^{-10}$ sec - 10^{-11} sec³²⁾.

sehr hohen Frequenzen keine so wesentlichen Änderungen mehr zu erwarten sind.

Ein ähnliches Verhalten wie bei Benzol zeigt die Dichtefluktuationskurve von Cyclohexan, die in Abbildung 7 dargestellt ist.

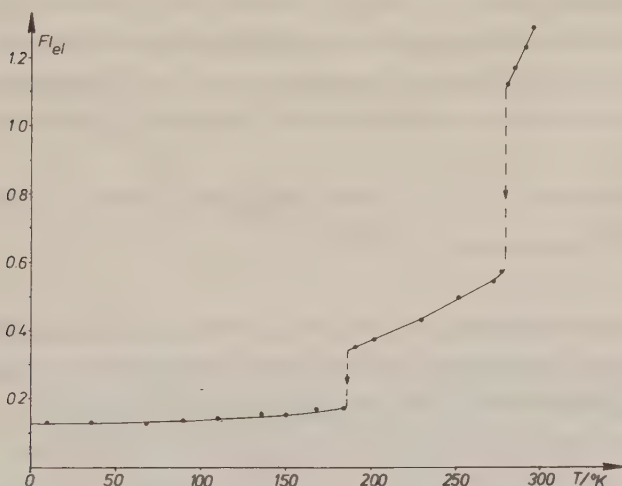


Abb. 7: Elektronendichtefluktuation von Cyclohexan als Funktion der Temperatur (nur Abkühlkurve).

In der flüssigen Phase oberhalb von T_M folgt sie gut der thermodynamischen Relation Gleichung (2-18). Am Kristallisationspunkt bei etwa 275 K (Unterkühlung!, Gleichgewichts-Kristallisationstemperatur ist 279,5 K) tritt wieder ein - allerdings etwas kleinerer - sprunghafter Abfall von Fl_{el} auf, der auch hier mit einem Anstieg der Schallgeschwindigkeit (Abfall der adiabatischen Kompressibilität und der Druckfluktuation) und einem weitgehenden Verschwinden der in der Flüssigkeit von Diffusionsprozessen hervorgerufenen Entropiefluktuation einhergehen sollte.

In der kristallinen Phase schließt sich dann ein anfangs etwa konstanter Abfall von Fl_{el} an, bei 186 K erfolgt aber noch einmal ein etwas kleinerer Sprung.

Es ist bekannt, daß Cyclohexan bei dieser Temperatur eine Festkörperumwandlung von einer kubischen in eine monokline Kristallmodifikation durchmacht³³⁾.

Da die Dichten der beiden Modifikationen sich nicht wesentlich unterscheiden, kann dieser Sprung als Folge einer starken Zunahme der Phononengeschwindigkeit bei der Umwandlung interpretiert werden: Unterhalb der Umwandlung liegt danach ein hochelastischer Kristall mit einem sehr hohen dynamischen Elastizitätsmodul vor, die kubische Modifikation oberhalb von 186 K verhält sich dagegen eher plastisch und die Geschwindigkeit longitudinaler Dehnwellen ist hier wesentlich geringer.

Der endliche Fluktuationswert bei $T = 0$ ist auf die gleichen Ursachen wie bei Benzol zurückzuführen.

Die unterschiedlichen Temperaturkurven der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung beim Kristallisations- und beim Schmelzprozeß von Benzol in Abbildung 8 zeigen sehr anschaulich, daß mit Hilfe der Dichtefluktuationsmethode nicht nur stationäre Untersuchungen von Ordnungsgrad und Thermobewegung ausgeführt werden können, sondern daß sie sich auch sehr wirkungsvoll zum Studium der Kinetik von Umwandlungserscheinungen und Änderungen des Ordnungszustandes einsetzen läßt (vgl. Kap. 6.3). Die praktisch trägheitslos ablaufenden Streuvorgänge und die einfache Registriermöglichkeit der Impulszahlen in einem Schreiberdiagramm garantieren dabei eine hohe zeitliche Auflösung.

Der relativ breite Schmelzbereich von ca. 2°C in Abbildung 8b deutet auf Imperfektionen und Verunreinigungen hin, ebenso wie der endliche Fluktuationswert bei $T = 0$. Auf die bereits bei Benzol und Cyclohexan beobachtete unterschiedliche Kristallisationsgeschwindigkeit und ihre Abhängigkeit vom Unterkühlungsgrad soll hier nicht eingegangen werden.

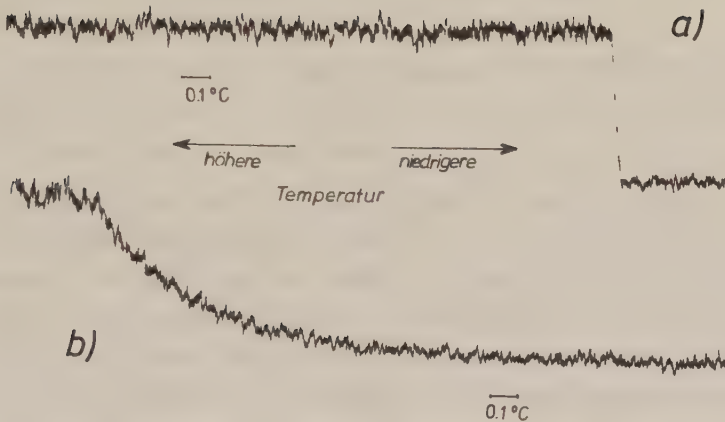


Abb. 8: Veränderung der diffusen RKWS von Benzol (gemessen bei $2\theta = 2^\circ$) während der Kristallisation (a) und während des Schmelzens (b) .
(Temperaturskalen gegeneinander verschoben.)
Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit je etwa $0,06^\circ/\text{min}$.

Zum Abschluß dieses Kapitels soll an einer Mischungsreihe von Benzol und Cyclohexan noch der Effekt der Konzentrationsfluktuation in Flüssigkeiten demonstriert werden (Abb. 9) .

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, setzt sich die Gesamtfuktuation in einer binären Lösung aus einer echten "Dichte"fluktuation (Gl. (2-49))

$$Fl_{el,d} = \rho_{el} k_B T \kappa_T$$

und einer von lokalen Schwankungen der Molekülverteilung jeder einzelnen Komponente hervorgerufenen "Konzentrations"fluktuation (Gl. (2-50) und Gl. (2-36))

$$Fl_{el,c} = \frac{N}{N_{el}} (\Delta Z_N)^2 Fl_c$$

zusammen, wobei gilt :

$$\frac{N}{N_{el}} (\Delta Z)^2 = \frac{(Z_{N_1} - Z_{N_2})^2}{(x_1 Z_{N_1} + x_2 Z_{N_2})} \quad (4-4)$$

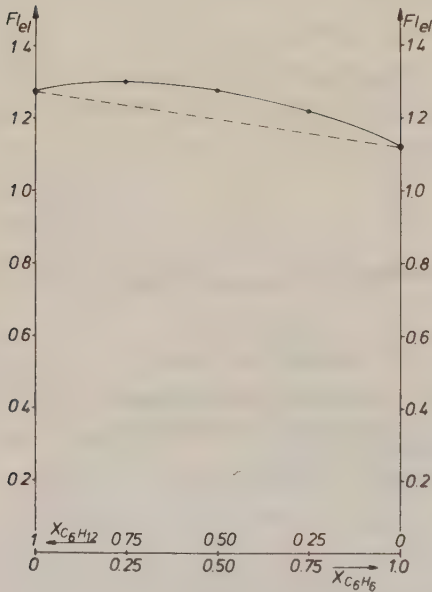


Abb. 9:

Dichtefluktuation und Konzentrationsfluktuation bei binären Lösungen von Benzol und Cyclohexan in Abhängigkeit vom Molenbruch x .

—•— Gesamtfluktuation (röntgenographisch bei Raumtemperatur gemessen),
 - - - - nur Dichtefluktuationsanteil (berechnet aus Dichte und isothermer Kompressibilität).

Zur Berechnung der Dichtefluktuationsanteile sind die spezifischen Dichten der Mischungen bei Raumtemperatur mit einem Pyknometer bestimmt worden; die zugehörigen Kompressibilitäten wurden der Literatur entnommen²⁸⁾.

Abbildung 9 zeigt, daß der Dichteanteil $F_{el,d}$ sich praktisch linear mit der Zusammensetzung der Lösung (Molenbruch) verändert und den Konzentrationsanteil $F_{el,c}$ bei weitem überwiegt. Letzterer ist deshalb so gering, weil sich die Elektronenzahlen der Benzol- und Cyclohexanmoleküle nur wenig voneinander unterscheiden. Der Faktor (4-4) beträgt daher nur etwa 1 und variiert nur

wenig mit der Zusammensetzung. Außerdem handelt es sich bei dem System Cyclohexan - Benzol um eine fast ideale Mischung mit nur geringer Mischungsenergie ³⁴⁾, so daß auch Fl_c sehr klein bleibt.

Eine weitere Auswertung des Konzentrationsanteils und die Berechnung von chemischen Potentialen nach Gleichung (2-36) ist daher nicht sinnvoll und außerdem auch nicht Ziel dieser Arbeit.

Immerhin zeigt Abbildung 9, daß sich auch der erwartungsgemäß schwache Effekt der Konzentrationsfluktuation in Benzol - Cyclohexan - Mischungen experimentell noch eindeutig nachweisen läßt. Außerdem weichen die Relativwerte der Streuintensitäten der beiden reinen Flüssigkeiten Benzol und Cyclohexan bei mehreren Meßreihen nur um $\pm 2\%$ von den Relativwerten der Fluktuationen ab. Dies bestätigt noch einmal, daß eine Normierung mit Flüssigkeiten recht verlässliche und genaue Primärstrahlintensitäten liefert.

5. Amorphe Polymere

5.1 Probenmaterial

Die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Dichtefluktuations wurden an insgesamt 6 verschiedenen amorphen Polymeren durchgeführt. Hierbei handelte es sich um ataktisches Polymethylmethacrylat (PMMA) und ataktisches Polystyrol (PS) der Fa. RÖHM & HAAS, Polyäthylenterephthalat (PET) der Fa. KALLE, Bisphenol-A-Polycarbonat (PC) und Naturkautschuk (cis-1,4-Polyisopren, PIP) der Fa. BAYER, und um ataktisches Polypropylen (PP) aus dem Labor MOORE & MUNGER, Stamford, Connecticut *).

Der Naturkautschuk war 14 Tage in Aceton extrahiert und anschließend mit 0,29 g Dicumylperoxid pro 100 g Naturkautschuk schwach vernetzt worden, da er auch für Untersuchungen im verstreckten Zustand verwendet werden sollte. Vor den Messungen wurde er 1 h bei etwa 75⁰ C getempert, um während der längeren Lagerzeit möglicherweise entstandene Kristallite aufzuschmelzen. Bei dem ataktischen Polypropylen handelte es sich um einen Heptan-Extrakt eines isotaktischen Polypropylens.

Soweit die Präparate nicht bereits als Folien geliefert worden waren, mußten Preßlinge verschiedener Dicken (0,5 mm bis 4 mm) hergestellt werden. Bei den Präparaten in Folienform konnte die notwendige Variation der Probenstärke durch Übereinanderstapelung mehrerer Folienstücke erreicht werden.

Vor ihrer Verwendung wurden alle Proben etwas oberhalb ihrer Glas-temperatur unter Stickstoff getempert, um durch den Herstellungsprozeß eventuell entstandene Vorzugsorientierungen zu entfernen. Anschließend aufgenommene Röntgenweitwinkeldiagramme (Flachfilmkamera und Texturgoniometer) und Messungen der Doppelbrechungen zeigten, daß die Proben nunmehr keine oder nur noch vernachlässigbar geringe Vorzugsorientierungen aufwiesen.

Die Weitwinkeldiagramme bewiesen außerdem, daß alle Präparate, mit Ausnahme des als "ataktisch" bezeichneten Polypropylens, völlig röntgenamorph

*) Wir danken diesen Firmen für die freundliche Überlassung des Probenmaterials.

waren. Das Polypropylen besaß einen - allerdings sehr geringen - kristallinen Anteil, der im einzelnen noch in Kapitel 6.1 erörtert werden wird. Soweit es sich in den folgenden Betrachtungen um quantitative Interpretationen der Absolutwerte der Dichtefluktuationen handelt, wird dieser geringe Kristallanteil durch Extrapolation zur Kristallinität 0 berücksichtigt.

Bei den Messungen der Absorptionskoeffizienten ergab sich für Naturkautschuk ein um etwa 10 % höherer Wert ($\mu / \rho = 4,1 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$), als er theoretisch nach der chemischen Zusammensetzung zu erwarten wäre ($\mu / \rho = 3,7 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$). Möglicherweise ist dies auf eine nicht vollständige Reinigung von natürlichen Proteinen oder auf einen geringen Zusatz eines Vulkanisationsbeschleunigers zurückzuführen. Da dieser erhöhte Absorptionskoeffizient bei der Normierung berücksichtigt wurde, sollten die Absolutwerte der Dichtefluktuations dadurch nicht wesentlich verändert sein. Ein Polycarbonat-Präparat (Makrolon), das ursprünglich ebenso für die Messungen verwendet werden sollte, wies dagegen einen so abnorm hohen Absorptionskoeffizienten auf ($\mu / \rho = 10,6 \text{ cm}^2 / \text{g}$ gegenüber theoretisch $\mu / \rho = 5,3 \text{ cm}^2 / \text{g}$) - eventuell durch Katalysatoren aus Schwermetall-Verbindungen oder durch Stabilisatoren verursacht -, daß es von den weiteren Untersuchungen ausgeschlossen werden mußte. Außerdem wich hier auch die Kleinwinkel-Streukurve von denen anderer Polycarbonat-Proben völlig ab.

5.2 Temperaturabhängigkeit der Dichtefluktuations

Die Temperaturkurven der Dichtefluktuations zeigen bei allen untersuchten amorphen Polymeren große Ähnlichkeit (Abb. 10-15). Sie wurden mit Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten von etwa $0,5^\circ / \text{min}$ aufgenommen, wobei sich die Aufheiz- und Abkühlkurven jeweils als identisch erwiesen. Auch längeres Tempern bei einzelnen Temperaturen (z.B. etwas oberhalb des Glaspunktes) bewirkte keine Abnahme der Dichtefluktuations mehr, was zeigt, daß diese Temperaturänderungsgeschwindigkeiten klein genug sind, um dynamische Effekte weitgehend auszuschalten.

Nach jeder Fluktuationsmessung mit Überschreitung der Glasstemperatur wurden außerdem die Absorptionsfaktoren $\exp(-\mu t)$ überprüft. Dadurch sollte sichergestellt werden, daß sich die durchstrahlte Probendicke μt nicht während der Messung durch Fließvorgänge verändert hatte. Die Fixierung der Struktur durch Verschlaufungen bzw. Vernetzungen war aber immer ausreichend, um die Formstabilität der Proben zu gewährleisten.

Im folgenden seien die Hauptmerkmale aller Temperaturkurven der Dichtefluktuations (Abb. 10-15) zusammengefaßt:

Zunächst einmal fällt auf, daß die Kurven keine so drastischen Änderungen aufweisen, wie es bei den niedermolekularen Flüssigkeiten am Kristallisationspunkt der Fall ist.

Von tiefen Temperaturen her steigt die Dichtefluktuations kontinuierlich an und besitzt im Bereich der jeweiligen Glasstemperatur lediglich einen deutlichen Knickpunkt, dem ein relativ scharfer Sprung des Temperaturkoeffizienten der Dichtefluktuations entspricht.

Oberhalb dieses Knickpunktes lassen sich die gemessenen Fluktuationskurven - zumindest bei den Polymeren PMMA und PS, für die Literaturwerte der isothermen Kompressibilität und des spezifischen Volumens verfügbar waren^{39,40)} - recht gut durch die bei fluiden Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht gültige Beziehung (2-18) bzw. (2-47)

$$Fl_{el} = \rho_{el} k_B T \kappa_T \quad (5-1)$$

wiedergegeben *).

Kleine Abweichungen von der nach (5-1) berechneten Kurve sollten freilich nicht überraschen, denn Unterschiede im Probenmaterial (Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung) sind sicher nicht ohne Einfluß auf die Kompressibilitäten.

*) Bei PMMA, wo von verschiedenen Autoren die gleichen κ_T -Werte erhalten wurden^{39,40)}, ist die Übereinstimmung der Kurven oberhalb T_G sogar ausgezeichnet (Abb.10).

Der Zustand der amorphen Polymeren oberhalb T_G kann also offenbar mit Gesetzen der Gleichgewichtsthermodynamik beschrieben werden, obwohl unter strengen thermodynamisch-statistischen Gesichtspunkten die Definition eines Gleichgewichts bei amorphen Polymeren nicht ohne Probleme ist ^{*)}.

Ein solches Ergebnis läßt sich aber nur schwer mit Modellen für amorphe Polymere vereinbaren, die zulassen, daß selbst in der Schmelze die Struktur noch eher von kinetischen als von thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten bestimmt wird - wie es meines Erachtens bei Bündelmodellen immer der Fall ist.

Unterhalb T_G strebt die Dichtefluktuation mit abnehmender Temperatur einem - im Vergleich zu den niedermolekularen polykristallinen Substanzen (Kap. 4) - recht hohen Endwert bei $T = 0$ zu, der die bei T_G eingefrorene Unordnung repräsentiert. Er wird in Abschnitt 5.3 quantitativ diskutiert werden.

Der Anstieg von Fl_{el} mit der Temperatur sollte unterhalb T_G - zumindest zum größten Teil - durch den Beitrag der langwelligen longitudinalen Phononen zur thermischen Bewegung bedingt sein (Kap.2.3).

Um diese Annahme zu überprüfen, wurde der Phononenbeitrag zur Dichtefluktuation unterhalb T_G nach Gleichung (2-61)

$$Fl_{el,ph} = \frac{\rho_{el} k_B T}{\rho_m v_l^2} \quad (5-2)$$

mit Literaturdaten für die Schallgeschwindigkeiten v_l aus Ultraschallmessungen bei 6 MHz ³⁸⁾ und 10 MHz ³⁵⁾ sowie mit Hyperschall-Geschwindigkeiten aus der BRILLOUIN-Streuung (≈ 10 GHz) ^{36,37,41-43)} berechnet und zusammen mit unseren experimentellen Werten in den Abbildungen 10 - 13 aufgetragen.

*) In einer polydispersen Substanz (Molekulargewichtsverteilung) - womöglich noch mit ataktischen Molekülketten - lassen sich z.B. keine identischen Partikel mehr finden, die zur Definition von statistischen Gesamtheiten aber Voraussetzung wären.

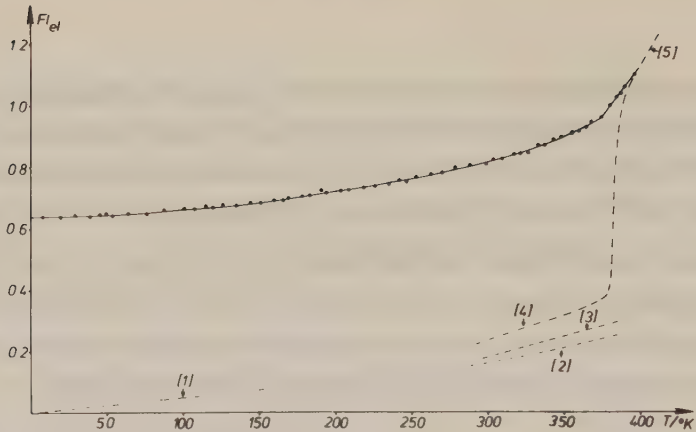


Abb.10:

Elektronendichtefluktuat von ataktischem PMMA als Funktion der Temperatur. Die Kurven [1] - [5] sind berechnet aus :

[1] longitudinaler Ultraschall-Geschwindigkeit ³⁵⁾, [2] Brillouin-Streuung ³⁶⁾, [3] Brillouin-Streuung ³⁷⁾ oder longitudinaler Ultraschall-Geschwindigkeit ³⁸⁾, [4] isothermer Kompressibilität ³⁹⁾ und transversaler Ultraschall-Geschwindigkeit ³⁸⁾, [5] isothermer Kompressibilität ³⁹⁾.

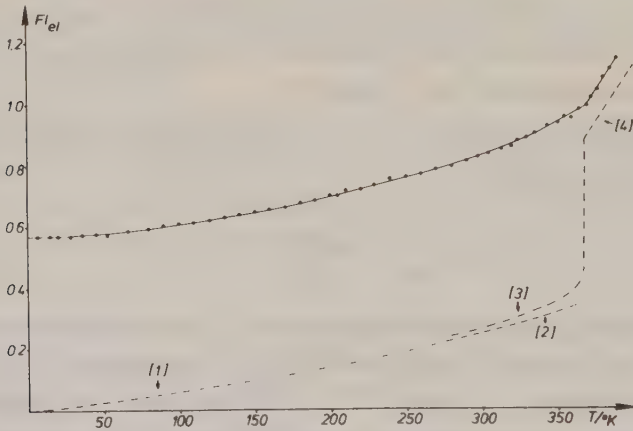


Abb.11:

Elektronendichtefluktuat von ataktischem Polystyrol als Funktion der Temperatur. Die Kurven [1] - [4] sind berechnet aus :

[1] longitudinaler Ultraschall-Geschwindigkeit ³⁵⁾, [2] longitudinaler Ultraschall-Geschwindigkeit ³⁸⁾ oder Brillouin-Streuung ⁴¹⁾, [3] isothermer Kompressibilität ³⁹⁾ und transversaler Ultraschall-Geschwindigkeit ³⁸⁾, [4] isothermer Kompressibilität ³⁹⁾.

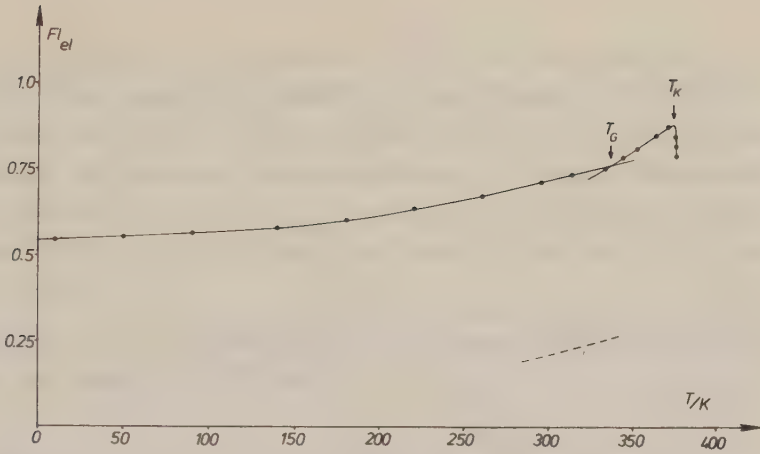


Abb. 12:

Elektronendichtefluktuations von amorphem PET als Funktion der Temperatur.

T_G - Glasktemperatur, T_K - Einsetzen der Kristallisation

---- Phononenanteil berechnet aus der Brillouin-Streuung ⁴²⁾.

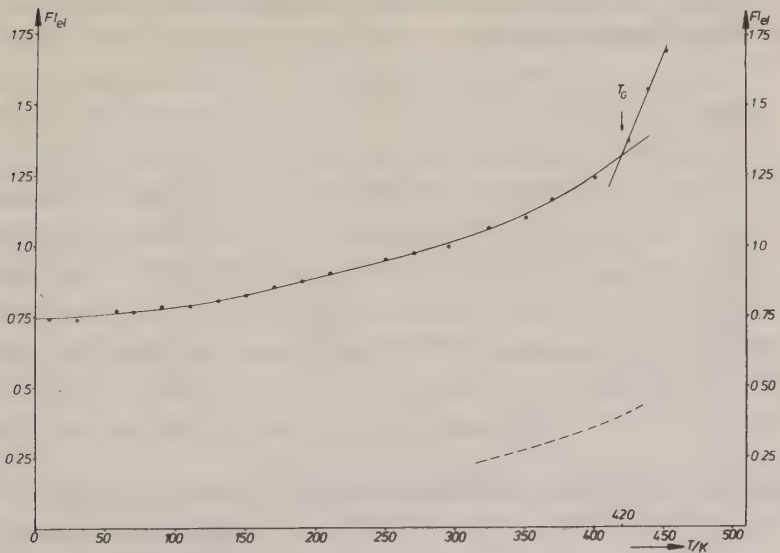


Abb. 13:

Elektronendichtefluktuations von amorphem Polycarbonat als Funktion der Temperatur

---- Phononenanteil berechnet aus der Brillouin-Streuung ⁴³⁾.

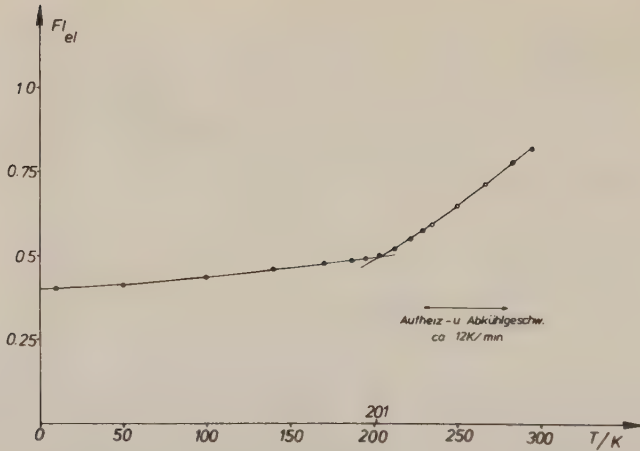


Abb. 14:

Elektronendichtefluktuat von Naturkautschuk (PIP) als Funktion der Temperatur (Naturkautschuk vernetzt mit 0,29 g DCP pro 100 g Kautschuk). Hohe Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeiten im Bereich des Maximums der Kristallisationsgeschwindigkeit.

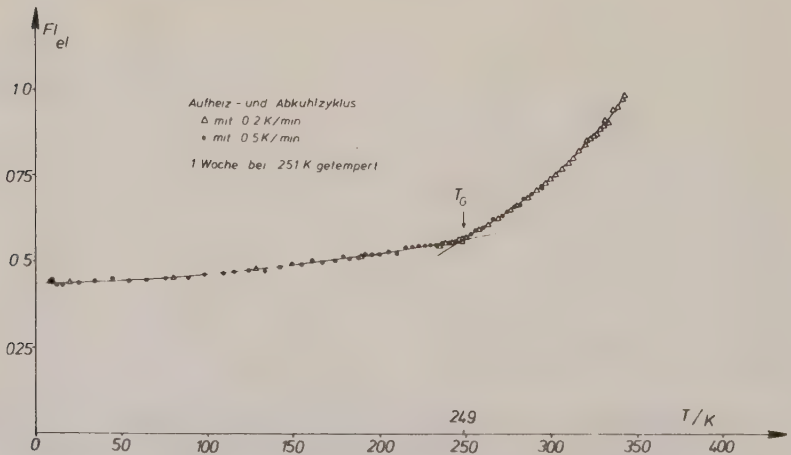


Abb. 15:

Elektronendichtefluktuat von ataktischem Polypropylen als Funktion der Temperatur.

Der Vergleich aller dieser Kurven zeigt, daß sich die Dichtefluktuations im gesamten Temperaturbereich unterhalb T_G in guter Näherung durch additive Überlagerung einer statischen, strukturbedingten Fluktuation $Fl_{el, st}$ und einer dynamischen, von kooperativen thermischen Bewegungen (langwelligen Phononen) hervorgerufenen Fluktuation $Fl_{el, ph}$ erklären läßt. Andere thermisch induzierte Effekte leisten also offenbar keine wesentlichen Beiträge zur Dichtefluktuations mehr.

Der Gesamtwert der Elektronendichtefluktuations zwischen $0^\circ K$ und T_G läßt sich also recht gut durch die Beziehung

$$Fl_{el}(T) = Fl_{el}(T=0) + \frac{\rho_{el} k_B T}{\rho_m v_l^2} \quad (5-3)$$

annähern.

Auffällig ist, daß bei PMMA (Abb. 10) und PS (Abb. 11), wo jeweils v_l - Daten aus mehreren Literaturstellen und für verschiedene Frequenzen vorlagen, die bei mittleren Temperaturen mit 6 MHz gemessenen Ultraschall-Geschwindigkeiten und die Hyperschall-Geschwindigkeiten bei 10 GHz nur sehr wenig³⁶⁻³⁸⁾ oder zum Teil auch überhaupt nicht^{37,38,41)} voneinander abweichen und daß sich auch die mit 10 MHz bei tiefen Temperaturen gemessenen Schallgeschwindigkeiten³⁵⁾ zwanglos auf die 10 GHz-Werte bei mittleren Temperaturen^{36,41)} extrapolieren lassen. Dies zeigt, daß die Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in glasig erstarrten Polymeren bei so hohen Frequenzen vernachlässigt werden kann und rechtfertigt einen Vergleich mit Daten aus der diffusen RKWS, die - obwohl sie durch Extrapolation zum Streuwinkel 0 und damit auch zur Frequenz 0 erhalten wurden - doch auf Meßwerten bei endlichen Streuwinkeln beruhen und damit viel höheren Frequenzen entsprechen.

Eine zusätzliche Abschätzung des Phononenanteils kann mittels der für isotrope elastische Kontinua gültigen Beziehung⁴⁴⁾

$$\frac{1}{\rho_m v_l^2} = \frac{\kappa_S}{1 + \frac{4}{3} \kappa_S G_S} \quad (5-4)$$

vorgenommen werden, welche die Schallgeschwindigkeit longitudinaler Wellen v_l mit der adiabatischen Kompressibilität κ_S und dem adiabatischen Schermodul G_S verbindet. Bei PMMA (Abb.10, Kurve [4]) und PS (Abb.11, Kurve [3]) ist der auf diese Weise berechnete Phononenanteil mit in die Diagramme aufgenommen worden, wobei der adiabatische Schermodul über

$$G_S = \rho_m v_t^2 \quad (5-5)$$

aus der transversalen Ultraschall-Geschwindigkeit v_t (6 MHz)³⁸⁾ ermittelt wurde. Statt der adiabatischen Kompressibilitäten mußten allerdings isotherme Kompressibilitäten κ_T ³⁹⁾ in Gleichung (5-4) eingesetzt werden, da in der Literatur keine direkt gemessenen κ_S -Werte vorlagen. Letzteres wird sicher auch die Ursache dafür sein, daß die über die Kompressibilitäten nach Gleichung (5-4) berechneten Kurven höher als die direkt aus den Schallgeschwindigkeiten berechneten Fluktuationskurven liegen, denn immer ist $\kappa_T > \kappa_S$.

Beim Übergang vom Glaszustand in den Zustand der unterkühlten Schmelze (oder Kautschukzustand, falls eine ausreichende Anzahl von Vernetzungen vorhanden ist) nimmt der Schermodul G um mehrere Größenordnungen ab, während der isotherme Kompressibilitätsmodul $K_T = 1/\kappa_T$ nur etwa auf die Hälfte des Wertes im Glaszustand sinkt^{39, 62)}. Der Term $\kappa_S G_S$ bzw. $\kappa_T G_S$ in Gleichung (5-4), der im Glaszustand etwa von der Größenordnung 1 ist, wird im Kautschukzustand von der Größenordnung 10^{-4} und damit praktisch vernachlässigbar. Gleichung (5-4) stimmt in der unterkühlten Schmelze also in guter Näherung mit der für Flüssigkeiten gültigen Beziehung (2-22)

$$\frac{1}{\rho_m v_l^2} = \kappa_S$$

überein.

Der in zwei Diagrammen gestrichelt eingezeichnete Sprung (von Kurve [4] nach Kurve [5] in Abb.10 bzw. von Kurve [3] nach Kurve [4] in Abb.11) gibt in etwa den Sprung in der thermisch induzierten Dichtefluktuations, d.h. der zeitlichen Dichtefluktuations (vgl. Kap. 2.2 und Kap. 2.3) beim Glasübergang wieder.

Oberhalb T_G wird die gesamte Dichtefluktuatation durch thermische Bewegung verursacht (Entropiefluktuatation als Folge von Diffusionsprozessen und Druckfluktuatation als Folge langwelliger Phononen), und zeitliche und räumliche Dichtefluktuatation stimmen überein. Unterhalb T_G tragen dagegen nur noch kooperative Schwingungen um die Ruhelage (langwellige Phononen) zur zeitlichen Dichtefluktuatation bei, der Hauptanteil an der Gesamtdichtefluktuatation wird hier durch den statischen Beitrag der eingefrorenen Unordnung gebildet.

Über die Natur des Glaspunktes und die Vorgänge bei der Glasumwandlung kann die Elektronendichtefluktuatation allein nur wenig weitere Aufschlüsse geben, da sie immer Entropie- und Phononeneffekte gleichzeitig erfaßt. Solche Informationen sind nur in Verbindung mit Meßgrößen möglich, die auf einen dieser beiden Effekte ansprechen, wie z.B. die Schallgeschwindigkeit.

Untersuchungen der BRILLOUIN-Streuung ^{*)} an einer Reihe von Polymeren 37,41-43) zeigen zwar, daß die Hyperschall-Geschwindigkeiten im Bereich der Glastemperatur nur einen Knickpunkt aufweisen (und keinen Sprung wie z.B. bei Phasenübergängen 1. Ordnung), jedoch ist die Interpretation solcher Ergebnisse unter thermodynamischen Gesichtspunkten wegen der bekannten Frequenz-Temperatur-Äquivalenz des viskoelastischen Verhaltens (WLF-Theorie) ^{46,47)} schwierig.

Die einfache Anwendung der bekannten Formel von WILLIAMS, LANDEL und FERRY ⁴⁷⁾ für die Frequenz-Temperatur-Verschiebung würde bei einer Meßfrequenz von 10^{10} Hz (= 10 GHz) eine Temperaturverschiebung des Glaspunktes um etwa 68°C gegenüber einer quasi-statischen Messung mit 1 Hz ergeben. Den Glaspunkt würde man bei einer dynamisch-mechanischen Messung mit 10 GHz also erst bei sehr viel höheren Temperaturen sehen, als es mit statischen Methoden der Fall wäre, und man müßte entsprechend die Veränderungen bei diesen hohen Temperaturen studieren, um Aufschlüsse über die Phänomene bei T_G zu erhalten. Der im Bereich der statischen Glastemperatur liegende

^{*)} und ebenso Ultraschall-Untersuchungen an niedermolekularen assoziierten Flüssigkeiten wie z.B. Glycerin ⁴⁵⁾.

Knickpunkt in der Temperaturkurve der Phononengeschwindigkeit wäre möglicherweise dann nur eine Folge des sprunghaften Anstiegs des Volumen-Ausdehnungskoeffizienten bei T_G - ähnlich wie bei einem Kristall, wo Dilatation ja auch eine Abnahme der elastischen Konstanten zur Folge hat ⁴⁸⁾.

Andererseits ist es aber auch nicht ausgeschlossen, daß die für mechanische Wechselfelder konzipierte WLF-Theorie und die zugehörige Frequenz-Temperaturverschiebung auf "thermische Wellen" - die als Teil der natürlichen thermischen Bewegung in jedem Festkörper präsent sind - gar nicht angewendet werden können, weil die Amplituden und Energien der thermischen Wellen unter Umständen nicht ausreichen, um so starke lokale Verformungen (z.B. Platzwechsel) in der Probe zu bewirken, wie es bei äußeren Beanspruchungen der Probe der Fall ist.

Ein reiner Knickpunkt in dem Phononenanteil der Dichtefluktuation bei Unterschreiten der Glas temperatur würde für den Entropieanteil dann also bedeuten, daß er mit sinkender Temperatur so lange abnimmt, bis - im Bereich der Glas temperatur - die zur weiteren Verbesserung der Ordnung notwendige Verschiebung von Molekülen oder Molekülteilen gegeneinander auch bei sehr langsamen Abkühlgeschwindigkeiten nicht mehr möglich ist ⁴⁹⁾ und somit die dann gerade vorhandene Molekülverteilung einfriert. Unterhalb von T_G erfährt die Molekülverteilung dann keine weiteren Änderungen mehr.

Nach dieser Vorstellung würde es sich beim Glasübergang also um einen reinen Einfriervorgang (nämlich der bei der Glas temperatur vorhandenen Konfigurationsentropie) handeln.

Die Frage, ob es sich beim Glasübergang um eine thermodynamische Phasenumwandlung, um einen Einfriervorgang oder gar um ein Zusammentreffen von beidem handelt, ist aber schon deshalb nicht von allzu großer Bedeutung, weil - wie bereits die Existenz einer Frequenzverschiebung von T_G beweist - der Glasübergang in jedem Fall ein primär kinetisch und nicht thermodynamisch kontrollierter Vorgang ist.

Dieser Sachverhalt wird auch in Abbildung 16 deutlich, in der mit verschiedenen Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten aufgenommene Temperaturkurven der Dichtefluktuations von ataktischem Polypropylen dargestellt sind.

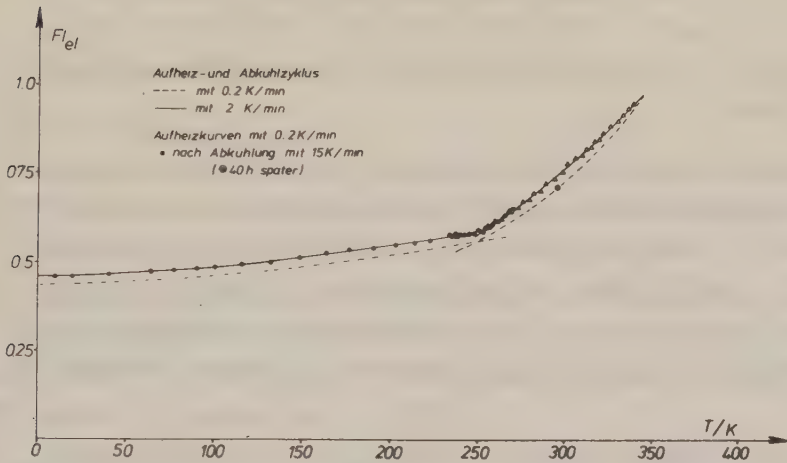


Abb.16: Dichtefluktuations von ataktischem PP als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten.
 ---- "Gleichgewichts"-Kurve aus Abb. 15.

Langsame Temperaturänderungsgeschwindigkeiten von $0,2 \text{ K/min}$ - $0,5 \text{ K/min}$ (Abb.15) bewirken, daß sich die Probe oberhalb von T_G immer in einem inneren Gleichgewicht befindet. Auch durch sehr langsames Tempern bei Raumtemperatur oder kurz oberhalb des Glaspunktes ($T = 249 \text{ K}$) treten dann keine Änderungen mehr ein. Dagegen führt schon eine Steigerung der Abkühlgeschwindigkeit auf 2 K/min zu einer deutlichen Erhöhung der Dichtefluktuations auch in der Schmelze (Abb.16), und bei Unterschreiten der Glas-temperatur wird dann ein entsprechend höherer Fluktuationswert (erhöhter Unordnungszustand, Konfigurationsentropie) eingefroren. Die Kurven sind reversibel; längeres Tempern in der unterkühlten Schmelze führt wieder zum Absinken von F_{el} auf den Gleichgewichtswert.

Abbildung 16 zeigt also, daß auch oberhalb der Glastemperatur die Viskosität der Substanz und damit die Behinderung der Molekülbewegung (kinetische Hinderung) schon groß genug sein kann, um die Einstellung eines inneren Gleichgewichtes bereits bei mäßigen Abkühlgeschwindigkeiten zu verhindern. Inwiefern die weitmaschige Vernetzung durch Kristallite (Kristallanteil ca. 10 %, vgl. Kap. 6.1) die Viskosität der unterkühlten Schmelze beeinflusst, wurde nicht untersucht.

Es sei hier noch angemerkt, daß Beweise für oder gegen eine Beteiligung einer Phasenumwandlung höherer Ordnung an der Glasumwandlung sich meines Erachtens allzu streng an die EHRENFESTschen Definitionen der Phasenumwandlungen anlehnen ^{*)}, und man experimentell entsprechend versucht, Unstetigkeiten in thermodynamischen Zustandsgrößen oder deren Ableitungen direkt nachzuweisen bzw. zu zeigen, daß solche Unstetigkeiten am Glaspunkt nicht vorhanden sind.

Das Problem ließe sich möglicherweise leichter lösen, wenn man statt dessen von der MÜNSTERschen Feststellung ausginge, daß sich an der Stelle einer Umwandlung n-ter Ordnung die molekulare Verteilungsfunktion $g^{(n)}$ unstetig ändert, während das Integral über $g^{(n+1)}$ divergiert ⁵¹⁾. Zur Definition der allgemeinen molekularen Verteilungsfunktionen sei hier auf die Literatur verwiesen ⁵²⁾, es soll nur noch bemerkt werden, daß $g^{(2)}$ mit der röntgenographisch leicht bestimmbaren radialen Verteilungsfunktion (Korrelationsfunktion) identisch ist. Ein Phasenübergang 2.Ordnung würde also eine Unstetigkeit der radialen Verteilungsfunktion voraussetzen.

Zum Abschluß der Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Dichtefluktuations soll noch erwähnt werden, daß FISCHER und WENDORFF ^{53, 54)} bei Messungen an einigen amorphen Polymeren (insbesondere PMMA und PC, aber auch PET)

^{*)} EHRENFEST hat "Umwandlungen n-ter Ordnung definiert durch die Festsetzung, daß im Umwandlungspunkt die freie Energie nach GIBBS und ihre Ableitungen bis zu den (n-1)-ten stetig, die n-ten Ableitungen unstetig und die (n+1)-ten Ableitungen unendlich sind" ⁵⁰⁾.

in einem relativ großen Temperaturbereich unterhalb von T_G einen zur absoluten Temperatur streng proportionalen Verlauf der Dichtefluktuation finden. In diesem Bereich kann $Fl_{el}(T)$ dann durch die Beziehung

$$Fl_{el}(T) = \rho_{el} k_B T \kappa_T(T_G) \quad (5-6)$$

beschrieben werden, wobei $\kappa_T(T_G)$ die isotherme Kompressibilität bei der Glas-temperatur ist.

Die Relation (5-6) wurde von den oben genannten Autoren auch aus einem thermodynamischen Ansatz gefolgert, der von einer statistischen Gesamtheit mit der Möglichkeit des Austausches von Energie, Teilchenzahl und "Ordnung" ausgeht.

Um den Zustand eines Nichtgleichgewichtssystems, wie es im Glasbereich vorliegt, thermodynamisch beschreiben zu können, ist - neben den Variablen Druck und Volumen - die Einführung eines weiteren Zustandsparameters z notwendig, der den inneren Ordnungszustand kennzeichnet.

Diesem Ordnungsparameter z kann - ähnlich wie bei der Behandlung von chemischen Reaktionen - eine konjugierte Variable A zugeordnet werden⁶²⁾

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial z} \right)_{T,V}, \quad G = \text{freie Enthalpie} \quad (5-7)$$

die man als Affinität bezeichnet.

FISCHER und WENDORFF haben nun einen zur Gleichung (2-15) analogen Ausdruck für das mittlere Schwankungsquadrat der Teilchenzahl angegeben⁵²⁾

$$\langle \Delta^2 N \rangle = \frac{k_B T}{(\partial \mu / \partial N)_{T,V,A}}, \quad (5-8)$$

der die Affinität A noch explizit enthält und daher für den gesamten Temperaturbereich oberhalb und unterhalb T_G anwendbar sein sollte.

Im Gleichgewichtszustand ($T > T_G$) ist der Ordnungsparameter z eine eindeutige Funktion von T und V , und die Affinität A wird somit 0. Die Gleichung (5-8) geht dann unter Verwendung von Gleichung (2-16) in die bereits mehrfach angegebene Beziehung (2-17) über:

$$\langle \Delta^2 N \rangle = \langle N \rangle \rho k_B T \kappa_T$$

Die durch Gleichung (5-7) eingeführte Affinität hat die Eigenschaft, daß sie am Glasübergang eine stetige Funktion der Temperatur ist ^{*)}, woraus sich folgern läßt, daß auch $(\partial \mu / \partial N)_{T,V,A}$ und damit die Dichtefluktuations bei T_G stetig ist.

Aus diesem Grund kann man natürlich die Dichtefluktuations in unmittelbarer Umgebung von T_G in 0-ter Näherung mit Hilfe der isothermen Kompressibilität bei T_G selbst ausdrücken und so aus Gleichung (5-8) zu der Beziehung (5-6) kommen.

Daß es sich bei der Beziehung (5-6) aber offenbar um eine allzu grobe Näherung für die experimentellen $Fl_{el}(T)$ -Werte handelt, zeigen die Fluktuationsmessungen an Polymeren mit niedrig liegendem Glaspunkt (PIP Abb.14, ataktisches PP Abb.15).

Bei diesen Substanzen ist Gleichung (5-6) auch direkt unterhalb T_G auf keinen Fall mehr erfüllt. Statt des Auftretens eines zur absoluten Temperatur proportionalen Bereichs in den $Fl_{el}(T)$ -Kurven bleibt die Dichtefluktuations hier unterhalb T_G fast konstant.

Eine allgemeine Gültigkeit der Beziehung (5-6) ist daher nicht gegeben.

Amorphe Polymere mit einem relativ hohen Glaspunkt (PMMA Abb.10, PS Abb.11, PC Abb.13) besitzen dagegen einen - allerdings recht kurzen - Temperaturbereich, in dem Gleichung (5-6) wenigstens annäherungsweise

*) Die Affinität verhält sich am Glasübergang somit ähnlich wie die freie Energie oder das chemische Potential bei Phasenumwandlungen 1. Ordnung.

angewendet werden kann ^{*)}.

Diese Übereinstimmung ist wohl darauf zurückzuführen, daß bei höher liegenden Glaspunkten der thermische Anteil (Phononenanteil) der Dichtefluktuations unterhalb T_G relativ stark ansteigt und so zu einem zur absoluten Temperatur etwa proportionalen Verlauf von Fl_{el} führen kann, während bei Polymeren mit niedrigerem Glaspunkt bereits eine geringere thermische Aktivierung ausreicht, um die für die unterkühlte Schmelze charakteristischen kooperativen Molekularbewegungen (Translationsbewegungen) von Kettensegmenten hervorzurufen.

5.3 Anwendung der Dichtefluktuationsmessungen auf ein Gittermodell für den Glaszustand

Wie der vorige Abschnitt gezeigt hat, ist mit Hilfe des Strukturanteils der Dichtefluktuations

$$Fl_{el,st} = Fl_{el}(T = 0)$$

eine quantitative Festlegung des Ordnungszustandes von Polymeren im Glasbereich möglich.

Da die dynamische Nahordnung der Schmelze beim Unterschreiten von T_G in die statische Nahordnung des Glases übergeht, sind die Abstandsfluktuationen von Ketten oder Kettensegmenten in beiden Zuständen miteinander verknüpft. Es erhebt sich daher die Frage einer geeigneten Normierung der bei $T = 0$ gemessenen Fluktuationswerte, um einen Vergleich der Ordnungszustände verschiedener glasig erstarrter Polymere durchführen zu können. Hierfür ist eine Betrachtung der Elektronendichtefluktuations nicht sehr sinnvoll, weil die Elektronenzahlen und die Absolutwerte ihrer räumlichen Schwankungen stärker von

^{*)} Die oben erwähnten Autoren haben ihre Messungen bei tieferen Temperaturen mit einer KRA TKY-Kamera mit relativ großer Spatllänge ausgeführt, aber die Spaltverschmierung nach Gl. (3-19) bzw. (3-20) nicht berücksichtigt ⁵⁵⁾. Wegen der Temperaturabhängigkeit der Steigung der Streukurven (vgl. Kap. 3.2) können sich dadurch erhebliche Verzerrungen der $Fl_{el}(T)$ -Kurven ergeben und so die Abweichungen von unseren $Fl_{el}(T)$ -Kurven wenigstens zum Teil erklären.

der chemischen Zusammensetzung der Substanzen (Ordnungszahlen der darin enthaltenen Elemente) als von Strukturmerkmalen bestimmt werden. Aber auch eine Betrachtung der Monomerendichtefluktuations Fl_m eignet sich für eine solche Diskussion sicher nur bedingt, da alle Bewegungen der Monomereinheiten über die Kettenrückgrate stark untereinander gekoppelt sind. Die Möglichkeit eines Kettenabschnittes, in der Schmelze Translationsbewegungen auszuführen, ist nur durch Rotation um Einfachbindungen gegeben und daher von der Steifigkeit der Polymerketten abhängig. Eine Charakterisierungsgröße für die Steifigkeit bildet der mittlere quadratische Abstand der Kettenenden $\langle l^2 \rangle$ oder die Segmentlänge a_s , die über die Beziehung

$$\langle l^2 \rangle = a_s \cdot L = s \cdot a_m \cdot L \quad (5-9)$$

miteinander verknüpft sind ^{*)}. L ist die Konturlänge der Kette, a_m die auf das Kettenrückgrat projizierte Länge einer Monomereinheit (Wiederholungseinheit), und s die Zahl der Wiederholungseinheiten pro Kettensegment.

Um den Einfluß der Kettensteifigkeit auszuschalten, ist also das statistische Kettensegment sicherlich eine geeignete Bezugsgröße für die Dichtefluktuations.

Wegen der festen Bindungsabstände innerhalb der Kette und der kooperativen Bewegung von mehreren Monomereinheiten in der Schmelze kann man außerdem nicht erwarten, daß die Monomerabstände im glasig erstarrten Zustand statistisch schwanken. Der Bezug auf Einheiten, deren Abstände statistisch schwanken, würde aber Interpretationen und Modelle erheblich erleichtern.

Aus diesen Gründen erscheint es für eine Diskussion der eingefrorenen Unordnung am sinnvollsten, die Dichtefluktuations bei allen Polymeren auf ein statistisches Kettensegment zu beziehen, welches in der Schmelze noch am ehesten als unabhängig fluktuierender Baustein angesehen werden kann.

*) Gl. (5-9) dient als Definitionsgleichung für das statistische Kettensegment bzw. die Segmentlänge. Dabei wird angenommen, daß die Bindung zwischen je zwei Kettensegmenten in alle Raumrichtungen frei drehbar ist.

In Tabelle 3 sind die verschiedenen Fluktuationswerte bei $T = 0$ für die untersuchten Polymere zusammengestellt. Die Werte für Polyäthylen und Polypropylen wurden aus der Extrapolation einer Kristallinitätsreihe zum Kristallanteil 0 erhalten (vgl. Kap. 6.2).

	Fl_{el}	$Fl_m/10^{-2}$	$Fl_{seg}/10^{-3}$	$\sqrt{\langle \Delta^2 a \rangle} / \text{\AA}$
Polystyrol (PS)	0,57	1,01	1,3	0,23
Polymethylmethacrylat (PMMA)	0,64	1,18	1,8	0,24
Polyäthylen-terephthalat (PET)	0,55	0,55	3,6	0,25
cis-1,4-Polyisopren (PIP)	0,40	1,06	4,4	0,26
Polypropylen (PP)	0,44	1,80	4,9	0,27
Polyäthylen (PE)	0,40	5,00	5,0	0,26
Polycarbonat (PC)	0,75	0,55	—	—

Tabelle 3: Dichtefluktuatıon bei $T = 0$ und Zellkantenschwankung eines dreidimensional statistisch gestörten Gitters.

Die Umrechnung von Elektronendichtefluktuatıon Fl_{el} in Monomerendichtefluktuatıon Fl_m oder Segmentdichtefluktuatıon Fl_{seg} ist über folgende Beziehungen möglich (Gl.(2-41)):

$$Fl_{el} = Z_m Fl_m$$

und

$$Fl_{el} = Z_s Fl_{seg} = s \cdot Z_m \cdot Fl_{seg} , \quad (5-10)$$

wobei Z_m die Elektronenzahlen pro Monomereinheit (Wiederholungseinheit) und Z_s die Elektronenzahl pro statistisches Kettensegment ist.

Bei der Berechnung der Segmentdichtefluktuat in Tabelle 3 wurden Literaturwerte⁵⁶⁾ für Segmentlängen in θ -Lösungen verwendet (Tab.4). Man kann annehmen, daß diese Werte auf die Schmelze übertragbar sind, da Neutronenstreuexperimente⁵⁷⁻⁵⁹⁾ - zumindest an einigen Polymeren - die in θ -Lösungen gefundenen Streumassenradien auch für Schmelze und Glaszustand bestätigen.

Tabelle 3 zeigt, daß die so erhaltene Segmentdichtefluktuat Fl_{seg} besonders klein ist bei Polymeren mit größeren Seitengruppen (PS, PMMA), dagegen relativ groß bei Polymeren mit kleinen Seitengruppen (PP) oder ohne Seitengruppen (PE). (Für PC konnte kein Fl_{seg} -Wert errechnet werden, da in der einschlägigen Literatur keine Segmentlängen angegeben waren.) Sperrige Seitengruppen bewirken also offenbar eine Verringerung der räumlichen Dichteschwankungen der Segmente und damit eine Verkleinerung ihrer Abstandsschwankungen. Zu beachten ist hierbei, daß sich diese Feststellungen auf die Relativwerte und nicht auf die Absolutwerte der Schwankungen beziehen, da die Fluktuat ja eine normierte Schwankungsgröße ist.

Um diesen Sachverhalt etwas besser zu veranschaulichen und zugleich eine Größenvorstellung für die Abstandsschwankungen zu gewinnen, haben wir für die Struktur im Glaszustand ein einfaches Modell eines gestörten Gitters angenommen, in dem jede Elektronenzelle mit genau einem statistischen Kettensegment belegt ist. Das relative mittlere Schwankungsquadrat $\langle \Delta^2 v_s \rangle / \langle v_s \rangle^2$ des Elementarzellenvolumens v_s dieses Gitters ist identisch mit der Segmentdichtefluktuat, wenn man eine statistisch unabhängige Schwankung der Elementarzellenvolumina annimmt¹¹⁾.

$$Fl_{seg} = \frac{\langle \Delta^2 v_s \rangle}{\langle v_s \rangle^2} \quad (5-11)$$

Aus der mittleren amorphen Dichte $\langle \rho_{am} \rangle$ und der Segmentlänge kann man das mittlere Volumen $\langle v_s \rangle$ einer Elementarzelle abschätzen. Wegen:

$$\langle \rho_{am} \rangle = \frac{s \cdot M_m / N_A}{\langle v_s \rangle} \quad \text{erhält man} \quad \langle v_s \rangle = \frac{s \cdot M_m}{N_A \cdot \langle \rho_{am} \rangle} \quad (5-12)$$

wobei M_m die Molmasse einer Monomereinheit, und N_A die Avogadro-Konstante ist.

Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Dabei wurden amorphe Dichten bei Raumtemperatur⁶⁰⁾ zugrunde gelegt.

	Monomer- einheit	Z_m	M_m [g/mol]	a_s [Å]	s	ρ_{am} [g/cm ³]
PS	$(C_8H_8)_n$	56	104,2	18,4	7,4	1,04
PMMA	$(C_5H_8O_2)_n$	54	100,1	16,2	6,5	1,19
PET	$(C_{10}H_8O_4)_n$	100	192,2	16,2	1,5	1,34
PIP	$(C_5H_8)_n$	38	68,1	9,9	2,4	0,91
PP	$(C_3H_6)_n$	24	42,1	9,3	3,7	0,85
PE	$(CH_2)_n$	8	14,0	12,5	9,8	0,86
PC	$(C_{16}H_{14}O_3)_n$	134	254,3	—	—	1,20

Tabelle 4: Strukturdaten der untersuchten Polymeren (Segmentlängen a_s nach JENKINS 56), amorphe Dichten ρ_{am} nach MILLER 60).

Für eine anschauliche Interpretation der Abstandsschwankungen zwischen den Kettensegmenten kann man das Gittermodell weiter vereinfachen, indem man zu einem kubischen Gitter übergeht, dessen Zellkanten a statistisch unabhängig voneinander fluktuieren können¹⁰⁾ :

$$\frac{\langle \Delta^2 v_s \rangle}{\langle v_s \rangle^2} = 3 \frac{\langle \Delta^2 a \rangle}{\langle a \rangle^2} + 3 \left[\frac{\langle \Delta^2 a \rangle}{\langle a \rangle^2} \right]^2 + \left[\frac{\langle \Delta^2 a \rangle}{\langle a \rangle^2} \right]^3 \quad (5-13)$$

und bei Vernachlässigung höherer Schwankungsterme im Falle kleiner Schwankungen :

$$\frac{\langle \Delta^2 v_s \rangle}{\langle v_s \rangle^2} = 3 \frac{\langle \Delta^2 a \rangle}{\langle a \rangle^2} \quad (5-14)$$

Mit Gleichung (5-11) läßt sich dann die Wurzel des mittleren Schwankungsquadrates

$$\sqrt{\langle \Delta^2 a \rangle} = \frac{\sqrt{Fl_{\text{seg}} \cdot \langle a \rangle^2}}{\sqrt{3}} \quad (5-15)$$

als ein Maß für die mittlere Zellkantenschwankung bzw. als Maß für die Abstandsschwankung der Kettensegmente angeben. Die Resultate sind in der letzten Spalte der Tabelle 3 aufgetragen, wobei für die mittleren Kantenlängen $\langle a \rangle$ die Kubikwurzeln des mittleren Elementarzellenvolumens $\langle v_s \rangle$ aus Gleichung (5-12) angesetzt wurden.

In grober Näherung haben die Wurzeln der mittleren Schwankungsquadrate der Zellkanten bei allen untersuchten Polymeren den gleichen Wert von etwa $0,25 \text{ \AA}$, während sich die Zellkanten selbst viel stärker unterscheiden.

Überraschend an dem Ergebnis sind einmal die relativ kleinen Zellkantenschwankungen - $\sqrt{\langle \Delta^2 a \rangle} / \langle a \rangle$ liegt zwischen 0,02 und 0,04 -, die für das Vorhandensein einer noch verhältnismäßig hohen Ordnung in den amorphen Polymeren sprechen.

Ebenso überraschend ist aber, daß bei Anwendung der Dichtefluktuation bei $T = 0$ auf das obige fiktive dreidimensional gestörte Gitter, in dem jedem Kettensegment ein mit der makroskopischen Dichte vereinbares Zellvolumen zugeordnet wird, nicht die relativen sondern die absoluten Zellkantenschwankungen für alle Polymere einen etwa gleichen Wert haben ^{*)}. Der Raumbedarf eines Kettensegments (Segmentlänge, Seitengruppen) bestimmt zwar die Segmentabstände selbst, bleibt aber offenbar ohne Einfluß auf die absoluten Abstandsschwankungen. Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob durch das mittlere Schwankungsquadrat der Zellkanten bzw. Zellvolumina ein genereller stoffunabhängiger

*) Ähnliche Rechnungen wurden auch für eine zweidimensionale Abstandsstatistik gemacht (Schwankungen nur senkrecht zu den Kettenrückgraten und feste Abstände entlang der Kette). Die obige dreidimensionale Abstandsstatistik trägt aber der freien Drehbarkeit zwischen den Kettensegmenten am ehesten Rechnung.

Charakterisierungsparameter für den Glaszustand gegeben ist ^{*)}. Außerdem sollte das obige Modell für die Abstandsstatistik durch temperaturabhängige Messungen von Breite und Lage des amorphen Halos bei verschiedenen Polymeren überprüft werden.

Die Ergebnisse haben nicht nur Bedeutung für unser Gittermodell, sondern sind sicher auch für die Theorie des freien Volumens von Interesse, denn die Werte für Leerstellenvolumina und Leerstellenkonzentrationen sind natürlich mit unseren mittleren Schwankungsquadraten der Elementarzellenvolumina verknüpft. Hierauf soll jetzt aber nicht näher eingegangen werden.

^{*)} Wäre dies der Fall, so könnte man bei Anwendung der obigen Gleichungen in umgekehrter Reihenfolge aus der Elektronendichtefluktuations z.B. auch die Länge eines statistischen Kettensegmentes berechnen: Für PC erhielte man auf diese Weise aus $\sqrt{\Delta^2 a} = 0,25 \text{ \AA}$ die Werte $s = 3,1$ und $Fl_{\text{seg}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$.

5.4 Einfaches Verfahren zur T_G -Bestimmung aus der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung

Bei der Aufnahme der Temperaturkurven der Dichtefluktuations zeigte sich bei allen amorphen Polymeren im Bereich der Glas temperatur eine starke Änderung der Kurvensteigung.

Dieser deutlich ausgeprägte Knickpunkt in den Dichtefluktuationskurven kann zur experimentellen Festlegung der Glas temperatur verwendet werden. Wie Messungen an allen untersuchten Polymeren bestätigt haben, ist es zu diesem Zweck nicht einmal notwendig, die vollständige und relativ aufwendige Dichtefluktuationsbestimmung mit Intensitätsnormierung, Streuwinkel- und Probendickenextrapolation sowie Absorptionskorrektur durchzuführen. Statt dessen reicht es aus, die Intensität der diffusen RKWS bei einem festen Streuwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur zu registrieren. Die Abbildungen 17 und 18 zeigen zwei ausgewählte Beispiele, welche beweisen, daß das Verfahren auch bei relativ großen Streuwinkeln noch möglich ist.

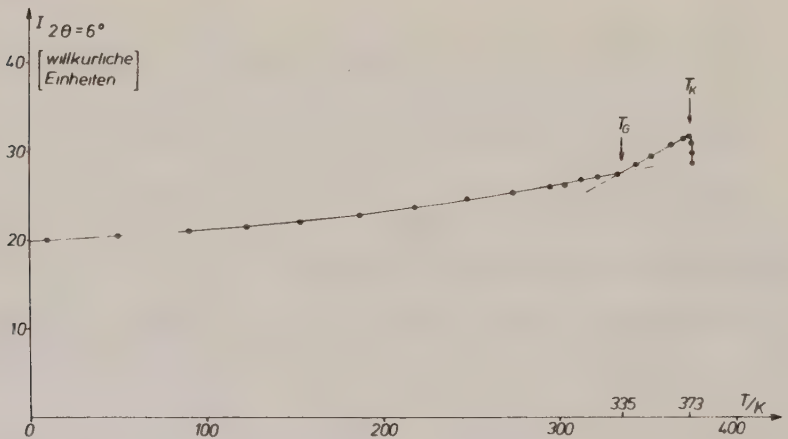


Abb.17: Diffuse RKWS von amorphem Polyäthylenterephthalat, gemessen bei $2\theta = 6^\circ$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

T_G = Glas temperatur, T_K = Einsetzen der Kristallisation.

Aus diesem Grunde ist es auch bei teilkristallinen Polymeren anwendbar (vgl. Kap. 6.2), wo man natürlich einen Streuwinkel außerhalb der diskreten Kleinwinkelstreuung der Phasengrenzflächen einstellen muß.

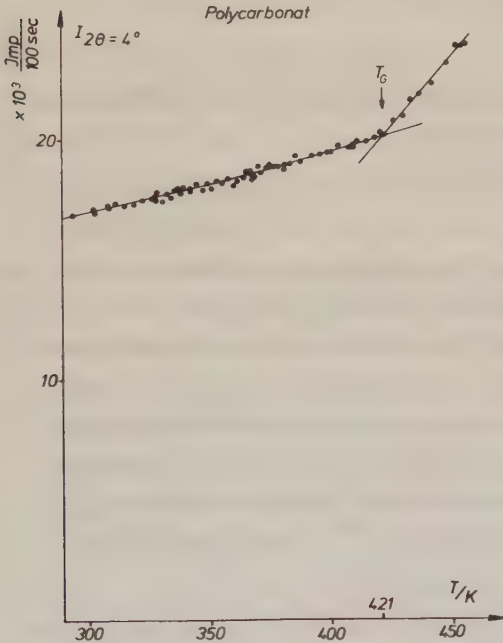


Abb. 18:

Diffuse RKWS von amorphem Polycarbonat, gemessen bei $2\theta = 4^\circ$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die auf diese Weise bestimmten Glastemperaturen lagen bei allen amorphen Polymeren etwa um 5 K unter den Werten, die sich aus c_p -Kurven mit Aufheizgeschwindigkeiten von 8 K/min ergaben. Wie Vergleiche mit höheren Aufheizgeschwindigkeiten zeigen, ist diese Differenz von 5 K im wesentlichen auf die recht große Aufheizgeschwindigkeit bei den kalorimetrischen Messungen zurückzuführen.

Die oben beschriebene Methode ist unseres Wissens bisher die einzige, welche ein röntgenographisches Verfahren direkt zur Ermittlung der Glastemperatur einsetzt - wenn man einmal von der indirekten Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten durch Untersuchung der Temperaturverschiebung der Lage des amorphen Halos (Flüssigkeitshalos) absieht.

Mit einem Weitwinkelgoniometer ganz normaler Bauart, das heute in den meisten Labors vorhanden ist, und einer Temperiereinrichtung für die Proben sind solche Messungen außerdem sehr einfach und sehr schnell auszuführen. Der zeitbestimmende Faktor bei den Messungen ist praktisch allein von den Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten gegeben.

Gegenüber den üblichen statischen Methoden (Dilatometrie und Kalorimetrie) hat das Verfahren außerdem einige Vorteile :

Im Gegensatz zu den c_p - Messungen machen Messungen mit außerordentlich geringen Temperaturänderungsgeschwindigkeiten oder auch statische Messungen bei fester Temperatur über mehrere Tage hinweg hier keine Schwierigkeiten. Während bei der diffusen RKWS das Auftreten eines Knickpunktes in den Temperaturkurven an das Einsetzen der flüssigkeitscharakteristischen kooperativen Bewegung (Translationsbewegung von Kettensegmenten) gebunden ist (Kap.5.2), führt bei der Kalorimetrie auch die Anregung jeder anderen Molekülbewegung oder Schwingungsform (z.B. Seitengruppenrotation) zu einer stufenförmigen Zunahme der spezifischen Wärme und macht die Festlegung von Glastemperaturen - besonders in teilkristallinen Polymeren ⁶¹⁾ - unter Umständen sehr schwierig.

Ähnlich ist es bei Untersuchungen des spezifischen Volumens. Auch hier können ganz unterschiedliche Prozesse die Ursache einer Strukturaufweitung bilden und zu kleinen Sprüngen im Ausdehnungskoeffizienten führen. Zwar gehen Änderungen der Dichte auch in Fl_{el} und damit in die KWS ein, doch bleiben sie selbst bei T_G zu gering ^{39, 62)}, um stärkere Änderungen an den Fl_{el} -Kurven zu bewirken. Außerdem werden Volumenaufweitungen (Dichteabnahme) in der Regel von einer Abnahme der elastischen Konstanten begleitet, so daß sich diese beiden Effekte im Hinblick auf Veränderungen der Dichtefluktuatation wenigstens teilweise kompensieren.

Von experimentellen Vorteilen - wenn man z.B. an die Probleme der Quellung und mangelnder Benetzung bei der Dilatometrie mit Flüssigkeiten oder an den

Einfluß von Porenvolumina denkt - einmal ganz abgesehen, sollte die diffuse RKWS also auch noch eine bessere Identifizierung des Übergangs von der glasig erstarrten in den flüssig-viskosen Zustand ermöglichen.

Wir haben das oben beschriebene Verfahren zur röntgenographischen T_G - Bestimmung bei Polyäthylentetrafluoräthylen (PETFE) angewendet (Abb.19), für das eine Festlegung der Glasktemperatur mit anderen Methoden (c_p -Messungen, dielektrische Messungen) bisher noch nicht gelungen ist und Literaturwerte für T_G nicht bekannt sind.

Bei PETFE, das zur Zeit in unserer Arbeitsgruppe eingehender untersucht wird, handelt es sich um ein teilkristallines alternierendes Copolymer aus Äthylen und Tetrafluoräthylen.

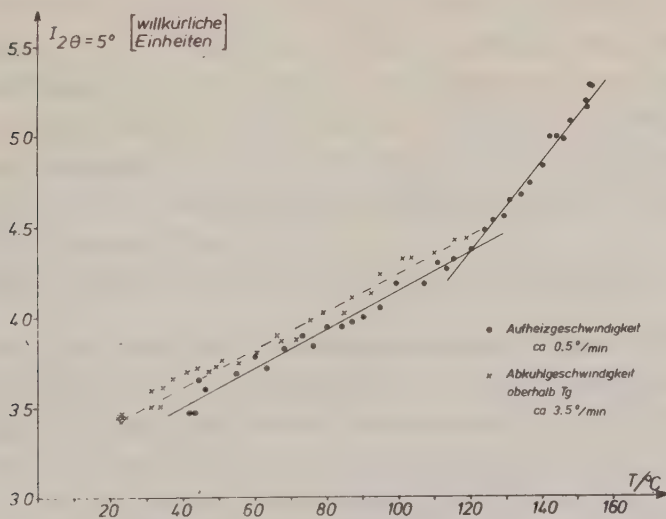


Abb.19: Diffuse RKWS von PETFE bei $2\theta = 5^\circ$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei $T = 120^\circ\text{C}$ zeigt sich ein deutlicher Knickpunkt in der Temperaturkurve der Kleinwinkelintensität. Daß es sich hierbei mit großer Wahrscheinlichkeit um eine Glasktemperatur handelt, wird auch durch die Möglichkeit des Einfrierens

eines höheren Fluktuationswertes bei schnellerer Abkühlung untermauert.

Weitere Untersuchungen bei tieferen Temperaturen sollen zeigen, ob dort noch ein zweiter Glaspunkt vorliegt, wie man es ja bei teilkristallinen Polymeren nicht selten findet (vgl. Kap. 6.2).

6. Teilkristalline Polymere

6.1 Probenmaterial und Voruntersuchungen

Die Untersuchungen der Temperatur- und Kristallinitätsabhängigkeit der Elektronendichtefluktuations teilkristalliner Polymerer wurden an isotaktischem Polypropylen und an Polyäthylenterephthalat durchgeführt, wobei die Ergebnisse von Kapitel 5 für die zugehörigen amorphen Polymere - ataktisches PP (Heptan-Extrakt) und amorphes PET - mitberücksichtigt wurden. Entsprechende Messungen an Polyäthylen waren bereits früher erfolgt ^{19, 24)}.

Bei dem isotaktischen Polypropylen handelte es sich um Vestolen P 5200 (MW = 470 000) der Chemischen Werke HÜLS ^{*)}. Das als Granulat vorliegende Material wurde bei 220°C unter Stickstoff in einer Preßform aufgeschmolzen und anschließend unter leichtem Anpreßdruck abgekühlt, wobei zur Erzielung unterschiedlicher Kristallanteile (Tab. 5) die Abkühlgeschwindigkeit variiert und einige Präparate bei Temperaturen zwischen 150°C und 155°C nachgetempert wurden. (Das Ausgangsmaterial wies ein Schmelzmaximum von etwa 160°C auf.) Aus den Preßlingen wurden Proben herausgesägt und auf verschiedene Dicken (0,5 mm-4 mm) abgedreht, nachdem Röntgenweitwinkelaufnahmen vorher sichergestellt hatten, daß die Preßlinge keine Anisotropie aufwiesen.

Schließlich sollte der kristalline Anteil in den Proben ermittelt werden.

Eine kalorimetrische Kristallinitätsbestimmung scheiterte daran, daß die Kristallit-schmelzenthalpien $H_{f,cr}$ für isotaktisches PP auch in der neueren Literatur außerordentlich stark differieren. In einer Zusammenstellung von R.L. MILLER ⁶³⁾ sind z.B. Werte angegeben, die den gesamten Bereich zwischen $\Delta H_{f,cr} = 33$ cal/g und $\Delta H_{f,cr} = 62$ cal/g abdecken. Nach MANDELKERN ⁶⁴⁾ beträgt die Kristallitschmelzenthalpie von isotaktischem PP z.B. $\Delta H_{f,cr} = 61,9$ cal/g, nach WILKINSON und DOLE ⁶⁵⁾ dagegen nur $\Delta H_{f,cr} = 35,0$ cal/g, und WUNDERLICH ⁶⁶⁾ favorisiert in einer kritischen Auswahl der MILLERschen Daten den Wert $\Delta H_{f,cr} = 50$ cal/g.

^{*)} Wir danken den Chemischen Werken HÜLS für die Überlassung des Materials.

Diese Beispiele machen klar, daß eine kalorimetrische Kristallinitätsbestimmung hier nicht ohne erhebliche Vorarbeiten durchgeführt werden kann.

Aus diesem Grunde haben wir ein vereinfachtes röntgenographisches Verfahren angewendet, bei dem zur Ermittlung des Kristallanteils die Integralintensitäten der kristallinen Interferenzen I_{cr} und des amorphen Halos I_{am} im Streuwinkelbereich $8^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$ miteinander verglichen werden:

$$w_{cr} = \frac{\int_{40}^{160} I_{cr}(\theta) d\theta}{\int_{40}^{160} [I_{cr}(\theta) + I_{am}(\theta)] d\theta} \quad (6-1)$$

Die Abtrennung des amorphen Halos erfolgte dabei in der Weise, daß seine Form und Lage jeweils der des ataktischen Polypropylens angepaßt wurde (Abb. 20 und 21).

Ein Vergleich mit dem vollständigen Verfahren von RULAND⁶⁷⁾, welches auch die diffuse Thermostreuung und Gitterstörungen berücksichtigt, zeigt, daß bei dem von uns gewählten Integrationsintervall (Streuwinkelintervall) die systematischen Abweichungen der Kristallinitätswerte nach Gleichung (6-1) von denen des exakten RULANDschen Verfahrens nicht allzu groß sind.

Auch andere Untersuchungen^{68, 69)} haben bestätigt, daß sich das oben beschriebene Näherungsverfahren bei PP mit gutem Erfolg anwenden läßt und recht verlässliche Kristallinitätswerte - unabhängig von der thermischen Vorgeschichte und der Taktizität des Polypropylens - liefert.

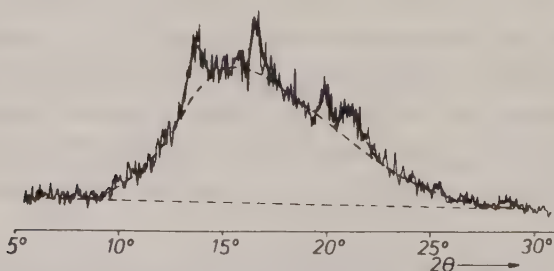


Abb. 20: Weitwinkel-Streudiagramm eines nahezu amorphen Polypropylens (Heptan-Extrakt, hoher ataktischer Anteil); Kristallanteil $w_{cr} \approx 0,10$, kristalline γ -Form.

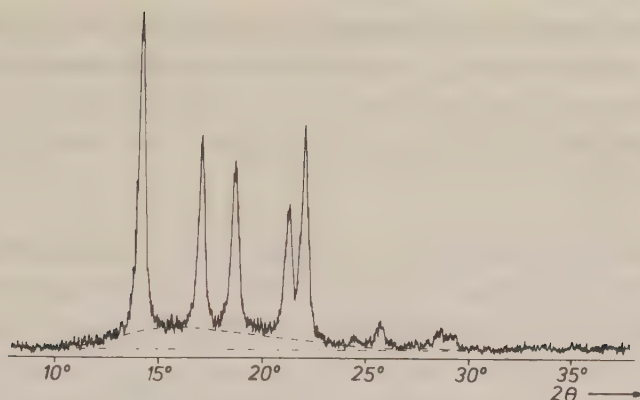


Abb.21: Weitwinkel-Streudiagramm eines isotaktischen Polypropylens; Kristallanteil $w_{cr} \approx 0,72$, kristalline α -Form.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Kristallanteilbestimmungen für die bei den Dichtefluktuationsmessungen verwendeten Proben sind in Tabelle 5 aufgeführt. Außerdem werden in die Tabelle die zugehörigen Schmelzenthalpien ΔH_f mit aufgenommen, welche sich durch Auswertung von jeweils 3 Schmelzdiagrammen pro Probe ergaben.

w_{cr} (Röntgen)	ΔH_f [cal/g]	$\Delta H_{f,cr}$ [cal/g]	Bemerkungen
0,72	$23,7 \pm 0,5$	32,9	PP mit hohem isotaktischem Anteil, kristalline α -Form, Elementarzelle nach NATTA / CORRADINI ⁷¹⁾
0,62	$20,6 \pm 0,2$	33,2	
0,55	$18,2 \pm 0,5$	33,1	
0,49	$16,6 \pm 0,4$	33,8	
0,10	$\approx 1,2$	≈ 12	PP mit hohem ataktischem Anteil (Heptan-Extrakt), kristalline γ -Form, Elementarzelle nach TURNER-JONES et al. ⁷²⁾

Tabelle 5: Röntgenographisch bestimmte Kristallanteile w_{cr} und Kristallinitäts-schmelzenthalpien $\Delta H_{f,cr}$ der untersuchten Polypropylen-Proben.

Die hieraus - ohne Berücksichtigung von Kristallitgrößeneffekten (Oberflächenenergie, Thomson-Formel) - berechnete Kristallitschmelzenthalpie ist für alle isotaktischen PP-Proben etwa gleich ($\Delta H_{f,cr} \approx 33,3 \text{ cal/g}$) und kommt dem Wert von FATOU⁷⁰⁾ und der etwas älteren Angabe von WILKINSON und DOLE⁶⁵⁾ am nächsten.

Der Schmelzbereich der Kristallite des Heptan-Extraktes liegt zwischen 90 und 115°C mit einem Maximum bei etwa $T_M = 103^\circ\text{C}$. Für die Kristallitschmelzenthalpie läßt sich aus der Schmelzwärme in Verbindung mit dem röntgenographisch bestimmten Kristallanteil ein Wert von etwa $\Delta H_{f,cr} = 12 \text{ cal/g}$ abschätzen. Dieser Wert stimmt zwar mit einer von WUNDERLICH⁶⁶⁾ angegebenen Kristallitschmelzenthalpie für syndiotaktisches Polypropylen überein, wegen des geringen Kristallanteils (und daraus resultierenden Gitterstörungen und Oberflächeneffekte) ist aber weder die von uns angegebene Kristallitschmelzenthalpie noch die Lage des Schmelzpunktes ohne weiteres auf große Kristallite übertragbar.

Auffällig ist noch, daß das isotaktische und das vorwiegend ataktische Polypropylen verschiedene Kristallitmodifikationen aufweisen. Die isotaktischen Polypropylen-Fractionen (Abb.21) besitzen die am meisten bekannte und von NATTA und CORRADINI⁷¹⁾ angegebene α -Form, während die Interferenzlagen bei dem weitgehend ataktischen Heptan-Extrakt (Abb.20) mit der von TURNER-JONES et al.⁷²⁾ beschriebenen γ -Form übereinstimmen. (Charakteristisch für letztere ist - neben Reflexverschiebungen - besonders das völlige Fehlen eines Kristall-Reflexes bei $2\theta = 18,6^\circ$ und statt dessen das Auftreten eines neuen Reflexes bei $2\theta = 20,0^\circ$.)

Das in den folgenden Messungen verwendete partiell kristalline Polyäthylenterephthalat wurde durch Tempern des amorphen Materials bei 400 K in Helium-Atmosphäre gewonnen.

Bereits in den Temperaturkurven der Dichtefluktuatation der amorphen Substanz hatte sich der Beginn der Kristallisation durch einen plötzlichen Abfall der Fl_{el} -Werte bemerkbar gemacht (Abb.12, Abb.17).

Wie das Thermogramm in Abbildung 22a zeigt, liegt das Kristallisationsmaximum der amorphen Proben zwischen 390 und 400 K.

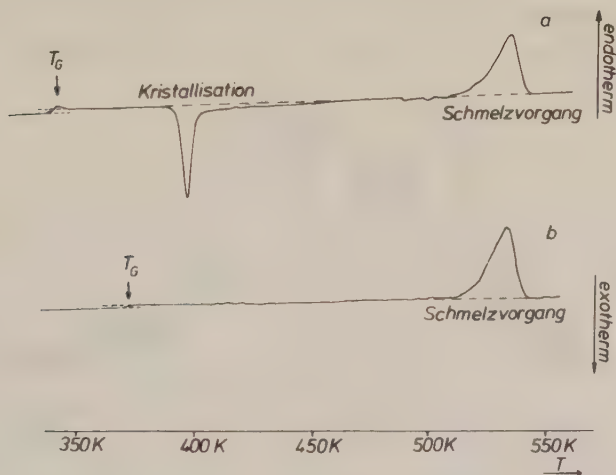


Abb. 22: DSC-Kurven von Polyäthylenterephthalat;
a) amorphes PET, b) nach einstündiger Temperung bei 400 K;
Aufheizgeschwindigkeit jeweils $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Einwaage jeweils ca.
10 mg.

Nach etwa einstündiger Temperung bei 400 K in Helium-Atmosphäre war der exotherme Peak völlig verschwunden (Abb. 22b). Zugleich hatte sich die c_p -Stufe des Glaspunktes von 340 K auf etwa 370 K verschoben und trat nur noch sehr schwach in Erscheinung.

Eine exakte Bestimmung des kristallinen Anteils der bei 400 K getemperten Probe wurde nicht vorgenommen, da die Röntgenweitwinkeldiagramme nur sehr verwaschene, sich gegenseitig überlappende und daher vom amorphen Halo schlecht abtrennbare Interferenzmaxima aufwiesen (Abb. 23). Es ist bekannt, daß sich in PET bei niedrigen Kristallisationstemperaturen nur sehr kleine und imperfekte Kristallite ausbilden⁷³⁾. Kristallitgröße und maximal erreichbarer Kristallisationsgrad werden fast ausschließlich von der Temperat

bestimmt⁷⁴⁾. Bei niedrigen Kristallisationstemperaturen dominiert der Prozeß der Keimbildung über den des Kristallitwachstums⁷⁵⁾, was zur Folge hat, daß in einer entsprechend getemperten Probe eine große Anzahl überwiegend kleiner Kristallite entsteht.

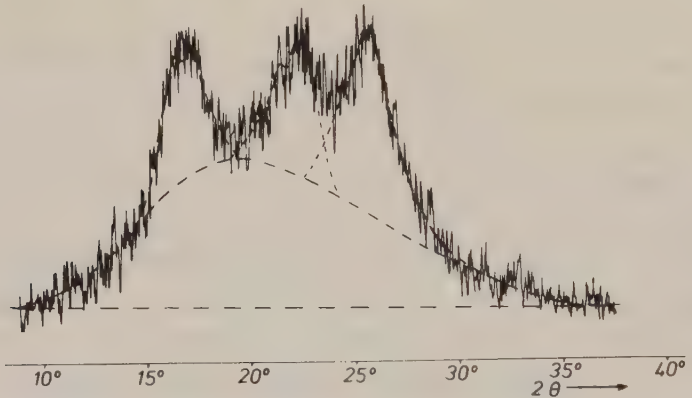


Abb. 23: Röntgenweitwinkeldiagramm von PET nach einstündiger Temperung bei 400 K.

---- Abtrennung von amorphem Halo und kristallinen Interferenzen zur Kristallinitätsbestimmung.

Eine Abschätzung des röntgenographischen Kristallanteils nach Gleichung (6-1) im Streuwinkelbereich $8^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$ (Abb. 23) ergibt einen Wert von etwa $w_{cr} = 0,38$. Die gleiche Kristallinität erhält man aus den c_p -Kurven (Abb. 22b), wenn eine Kristallitschmelzenthalpie von $\Delta H_{f,cr} = 32 \text{ cal/g}$ zugrundegelegt wird *). (Schmelzenthalpie der bei 400 K getemperten Proben $\Delta H_f = 12,2 \text{ cal/g}$.)

*) In der neueren Literatur sind verschiedene Kristallitschmelzenthalpien für PET angegeben, von denen die meisten zwischen 28 cal/g und 35 cal/g liegen (vgl. z.B. die Zusammenstellung von R.L.MILLER im Polymer Handbook⁷⁶⁾).

6.3 Temperatur- und Kristallinitätsabhängigkeit der Dichtefluktuat

Die Temperaturkurve der Dichtefluktuat von amorphem Polypropylen war bereits in Kapitel 5.2 diskutiert worden. Abbildung 24 zeigt die Temperaturkurve eines teilkristallinen Polypropylens (Kristallanteil 55%).

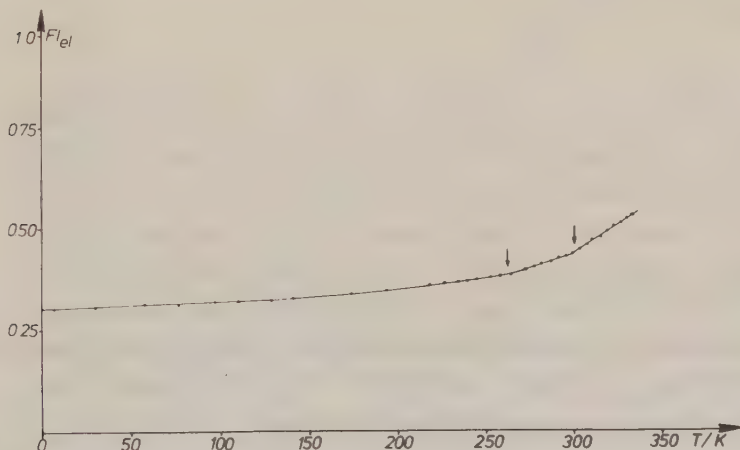


Abb.24: Elektronendichtefluktuat von isotaktischem Polypropylen ($w_{cr} = 0,55$) als Funktion der Temperatur.

Erwartungsgemäß ist die Dichtefluktuat bei dem partiell kristallinen Material niedriger und steigt schwächer mit der Temperatur an als bei amorphem Material, was sich auch besonders oberhalb der Glastemperatur der rein amorphen Substanz ($T_G = 250$ K) bemerkbar macht. Da selbst die höchsten Meßtemperaturen in Abbildung 24 noch weit unterhalb der Schmelztemperatur des Polypropylens liegen, kann der kristalline Anteil der Probe über den gesamten angegebenen Temperaturbereich nur durch kooperative Schwingungen der Moleküle um ihre Gleichgewichtslage (Phononenanteil) zur Dichtefluktuat beitragen und so nur einen kontinuierlichen Anstieg der $Fl_{el}(T)$ -Kurve bewirken. Wegen der größeren Elastizität der Kristalle - höhere Schallgeschwindigkeiten v_l (vgl. Gl. (5-3)) - ist dieser Anstieg außerdem geringer als bei rein amorphen Fraktionen.

Die in die amorphen Bereiche des Polypropylens eingebundenen Kettensegmente führen unterhalb ihrer Glastemperatur ebenfalls nur Festkörperschwingungen um ihre Gleichgewichtslage durch, im Zustand der unterkühlten Schmelze werden sie aber - infolge der dann schnell zunehmenden Translationsbewegungen (Konfigurationsentropie) - einen etwas steileren Anstieg der Gesamtdichtefluktuations verursachen *).

Bereits in Abbildung 24 deutet sich das Vorhandensein von zwei Umwandlungstemperaturen (Knickpunkte in den $Fl_{el}(T)$ -Kurven) im isotaktischen PP an, deren ungefähre Lage in Abbildung 24 durch Pfeile markiert wurde. Eine genauere Messung mit höherer Empfindlichkeit (Abb.25) zeigt recht deutlich die Existenz von zwei Knickpunkten in den Fl_{el} -Kurven. Nach allem, was in Kapitel 5.2 über die Veränderungen der $Fl_{el}(T)$ -Kurven am Glaspunkt gesagt wurde, liegt es nahe, den beiden Knickpunkten zwei Glasübergangstemperaturen $T_{G1} \approx 250 \text{ K}$ und $T_{G2} \approx 300 \text{ K}$ zuzuordnen **). T_{G1} stimmt dabei mit der Glastemperatur des ataktischen Polypropylens überein.

Die bereits in der älteren Polymerliteratur aber auch in neueren Arbeiten immer wieder - und zum Teil sehr kontrovers - geführte Diskussion über die Glastemperatur von teilkristallinen Polymeren ist von BOYER in einem Übersichtsartikel 77) zusammengefaßt worden :

Das Auftreten eines "doppelten Glaspunktes" - der bisher mit einiger Sicherheit nur bei linearem Polyäthylen beobachtet wurde 78), aber, wie Abbildung 25 zeigt,

*) Wie Abbildung 28 und frühere Messungen 19,24) beweisen, überlagern sich die Fluktuationen in den kristallinen und den amorphen Bereichen additiv.

**) Auch Fluktuationsmessungen an Polyäthylen (vgl. auch 19)) liefern einige Anzeichen für das Auftreten von zwei Übergangstemperaturen. Die Knickpunkte in den $Fl_{el}(T)$ -Kurven sind aber wesentlich weniger deutlich ausgeprägt als bei isotaktischem PP und können nur durch besonders Konstruktionsverfahren erhalten werden. Letztere erfordern die Anwendbarkeit der Beziehung (5-6), an deren Gültigkeit aber inzwischen erhebliche Zweifel bestehen. Deshalb soll hier nicht näher auf das Problem eingegangen werden.

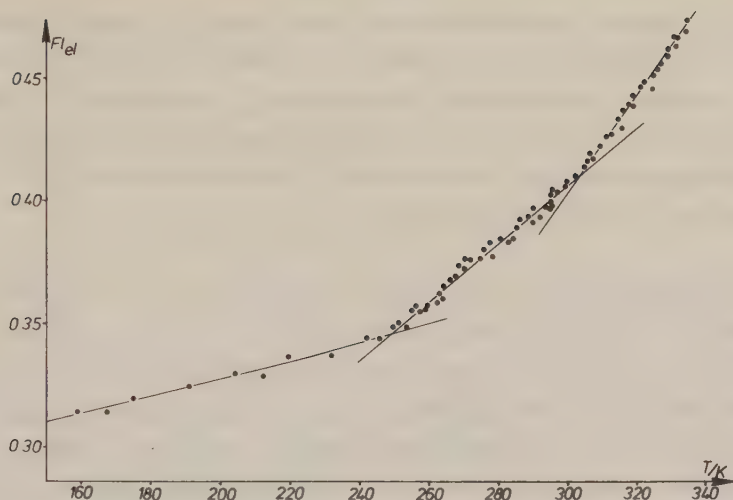


Abb. 25: Temperaturkurve der Elektronendichtefluktuation von isotaktischem PP im Bereich des Glasübergangs.

auch bei isotaktischem Polypropylen vorhanden ist - wird danach bei teilkristallinen Homopolymeren immer dann erfolgen, wenn die amorphe Substanz nicht einheitlich über das Gesamtmaterial verteilt, sondern zwei Arten unterschiedlich strukturierter Bereiche zugeordnet werden kann ^{*)}. (Die Einzelbezirke müssen außerdem groß genug sein, um einen charakteristischen eigenen Glaspunkt zu besitzen.)

Ohne daß wir uns hier auf morphologische Details festlegen wollen, kann man diese Vorstellungen am einfachsten an einer homogenen amorphen Matrix erläutern, in welche kristallin-amorphe Lamellensysteme (z.B. Sphärolite) eingebettet sind.

Die Molekülketten in der amorphen Matrix unterscheiden sich in ihrer Beweglichkeit nicht oder nur geringfügig von denen in einer rein amorphen Probe; die Glasktemperatur der Matrix und einer rein amorphen Probe werden deshalb übereinstimmen.

^{*)} Die amorphe Substanz muß also praktisch in zwei verschiedenen Zuständen ("Phasen") vorliegen.

Die in den amorphen Zwischenschichten der Lamellensysteme befindlichen Molekülketten (Kettenabschnitte) sind dagegen in den benachbarten Kristalliten verankert und werden von diesen unter Spannung gehalten (" tie-molecules "). Deshalb können die für den Zustand der unterkühlten Schmelze charakteristischen Flüssigkeitsbewegungen hier erst bei höheren Temperaturen einsetzen; die Glastemperatur ist folglich zu höheren Werten hin verschoben.

Bei teilkristallinen Polymeren mit der oben angegebenen Morphologie ^{*)} können also zwei Glastemperaturen auftreten. Dabei wird die höher liegende Glastemperatur unter Umständen noch mit der Kristallinität ansteigen, da eine Zunahme des Kristallanteils mit einer Abnahme der Dicke der amorphen Zwischenschicht verbunden sein kann und die in den Zwischenschichten verbleibenden Molekülabschnitte durch das Dickenwachstum der Kristalllamellen dann noch stärkeren Beschränkungen ihrer Beweglichkeit unterworfen werden.

Die beiden Glaspunkte $T_{G1} \approx 250 \text{ K}$ und $T_{G2} \approx 300 \text{ K}$ des 55 % kristallinen isotaktischen Polypropylens lassen sich mit den oben entworfenen Vorstellungen gut erklären. Eine detaillierte Untersuchung der Überstruktur und der Morphologie des Materials muß jedoch späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

Im Gegensatz zu PP findet man bei niederkristallinem Polyäthylenterephthalat (Abb. 26) nur eine einzige Glasumwandlung, die allerdings gegenüber der rein amorphen Substanz (Abb. 12) zu einer etwa 20 bis 25 K höheren Temperatur verschoben ist ^{**)}. (Bei unbehandeltem amorphem PET liegt der Knickpunkt in der $Fl_{el}(Z)$ -Kurve bei 335 K (Abb. 12, Abb. 17), bei getempertem PET dagegen bei ca. 355 bis 360 K.)

^{*)} Bei anderen Morphologien kann dies ebenso gut der Fall sein, wenn sie nur die Grundvoraussetzungen erfüllen, daß nämlich ein Teil des amorphen Materials von Kristalliten festgehalten wird und der andere Teil frei von solchen Spannungen bleibt.

^{**)} Die Glasstufe ist auch im c_p -Diagramm (Abb. 22b) noch andeutungsweise zu sehen, wegen der relativ großen Aufheizgeschwindigkeit liegt sie allerdings auch in diesem Falle bei einem etwas höheren Wert.

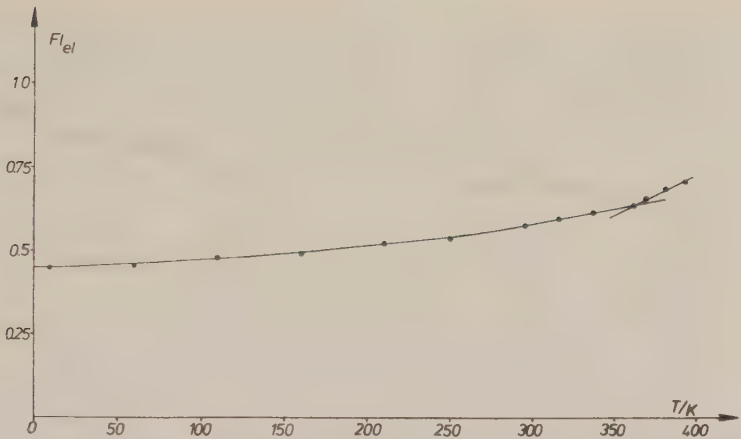


Abb. 26: Elektronendichtefluktuations von teilkristallinem Polyäthylenterephthalat als Funktion der Temperatur.
Kristallanteil - nach etwa einstündigem Tempern bei 400 K - etwa $w_{cr} \approx 0,35 - 0,40$.

Wie bereits in Kapitel 6.1 erwähnt, entstehen bei niedrigen Kristallisationstemperaturen (in unserem Falle 400 K) in PET nur kleine und sehr stark gestörte Kristallite ⁷³⁾.

Die Existenz nur einer einzigen Glas-temperatur beweist, daß die zahlreichen, in eine amorphe Matrix eingelagerten Kristallite hier praktisch nur wie eine weitmaschige (physikalische) Vernetzung der Gesamtstruktur wirken und auf diese Weise zu einer allgemeinen Behinderung der Beweglichkeit und zu einer Erhöhung der Glas-temperatur führen. Eine ausgeprägte Zweiphasenstruktur mit intra- und extralamellaren amorphen Bereichen ist bei dem niederkristallinen PET also nicht zu erwarten.

Abbildung 27 zeigt noch einmal die Möglichkeit der genauen Festlegung des Glas-punktes der getemperten PET-Probe durch Registrierung der Intensität der diffusen RKWS bei endlichen Streuwinkeln (vgl. Kap. 5.4).

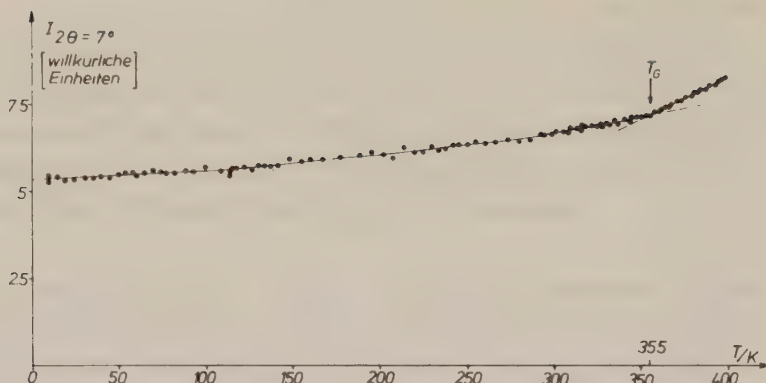


Abb. 27: Diffuse RKWS von teilkristallinem PET, gemessen bei $2\theta = 7^\circ$ in Abhängigkeit von der Temperatur (Material wie Abb. 26).

In Abbildung 28 ist die Dichtefluktuations von Polypropylen als Funktion der Kristallinität w_{cr} (Massenkristallinität) aufgetragen. Die Fluktuationswerte bei Raumtemperatur *) (295 K) zeigen deutlich, daß zwischen Fl_{el} und w_{cr} eine lineare Beziehung besteht, wie sie auch bereits von RATHJE^{19, 24)} an Polyäthylen gefunden wurde.

Bei einer konstanten Temperatur T setzt sich die Dichtefluktuations also additiv aus der mit dem Kristallanteil gewichteten Fluktuations der kristallinen Phase Fl_{cr} und der mit dem amorphen Anteil gewichteten Fluktuations der amorphen Phase Fl_{am} zusammen:

$$Fl_{el}(T) = w_{cr} Fl_{el,cr}(T) + (1 - w_{cr}) Fl_{el,am}(T) \quad (6-2)$$

*) Für die übrigen Temperaturen sind die Fluktuationswerte nur jeweils bei zwei verschiedenen Kristallinitäten gemessen worden. Wie in Abbildung 28 angedeutet, wird man aber auch hier eine lineare Beziehung zwischen Fl_{el} und w_{cr} annehmen können.

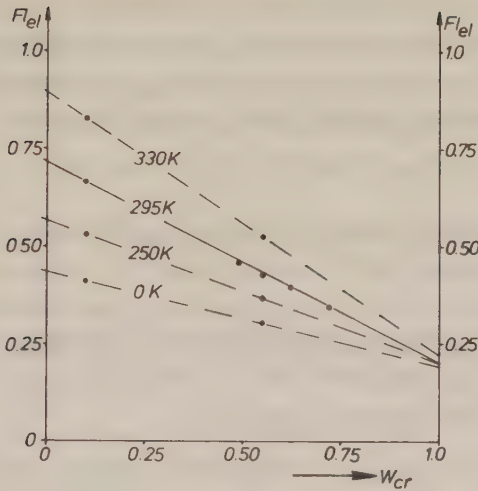


Abb. 28: Kristallinitätsabhängigkeit der Elektronendichtefluktuations von Polypropylen bei verschiedenen Temperaturen.

Die Gültigkeit von Gleichung (6-2) impliziert, daß die Dichtefluktuations innerhalb der einzelnen Phasen von der Gesamtkristallinität nicht abhängen und daß zwischen den Fluktuations der beiden Phasen keine Korrelation besteht (vgl. Gl. 2-27). Beide Bedingungen werden nur dann erfüllt sein, wenn ein Zweiphasensystem mit gut ausgebildeten Grenzflächen vorliegt und die unterschiedliche thermische Vorbehandlung der Proben nichts weiter bewirkt als eine Veränderung der Größen der amorphen und kristallinen Bereiche. Bemerkenswert ist, daß sich unter diesen Gesichtspunkten die Fluktuation des "ataktischen" Polypropylens ($w_{cr} = 0,1$) gut in die Kristallinitätsreihe der isotaktischen Proben einordnen läßt.

Die auf $w_{cr} = 1,0$ extrapolierten Fluktuationswerte sind zwar erheblich niedriger als die einer amorphen Probe, für eine rein kristalline Substanz aber dennoch verhältnismäßig groß und außerdem nur wenig von der Temperatur abhängig. Hieraus ließe sich auf eine starke Beteiligung von Gitterstörungen an der Dichtefluktuations F_{el} der kristallinen Phase schließen. Allerdings ist diese Feststellung nicht

überzubewerten, da bereits durch kleinere Ungenauigkeiten in den Einzelmessungen - infolge der bei Untersuchung von mehreren Proben notwendigen Extrapolation zu $s = 0$ und $ut = 0$ (vgl. Kap. 2 und 3) - die zu $w_{cr} = 1,0$ extrapolierten Fluktuationswerte mit größeren relativen Fehlern behaftet sein können.

6.3 Untersuchung der Kristallisationskinetik mit Hilfe der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung

Die lineare Beziehung zwischen Dichtefluktuations und Kristallanteil bei konstanter Temperatur eröffnet die Möglichkeit, Kristallinitätsbestimmungen mit Hilfe der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung vorzunehmen.

Besonders einfach und genau wird dieses Verfahren dann sein, wenn Kristallinitätsänderungen an einer einzigen Probe verfolgt werden können. In diesem Fall brauchen die Extrapolationen zum Streuwinkel 0 und zur Probendicke 0 gar nicht durchgeführt zu werden und die daraus resultierenden Ungenauigkeiten in der Kristallinitätsbestimmung treten nicht auf.

Bereits die Beobachtung des plötzlichen Abfalls der Dichtefluktuations von PET bei Erreichen der Kristallisationstemperatur (Abb.12, Abb.17) und die Beobachtung der unterschiedlichen Temperaturkurven der diffusen RKWS beim Kristallisations- und beim Schmelzprozeß von Benzol (Abb.8) legten nahe, die Elektronendichtefluktuations zur Untersuchung der Kristallisationskinetik einzusetzen.

In einem ersten Versuch dieser Art ist die isotherme Kristallisation von Naturkautschuk einmal mit Hilfe der diffusen RKWS verfolgt worden. Naturkautschuk wurde gewählt, weil dessen Kristallisationskinetik recht gut bekannt ist und daher Vergleichsmöglichkeiten für die Ergebnisse unserer Messungen vorhanden sind.

Vor Beginn der Messungen wurden die Proben - es handelte sich wieder um den schon in Kapitel 5.1 beschriebenen leicht vernetzten Kautschuk - etwa 1 h bei 80°C getempert, um alle durch Lagerung entstandenen Kristallite aufzuschmelzen.

Anschließend wurden die Proben in die Meßapparatur eingebracht, schnell bis zur Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit ($T_K = 248 \text{ K}$)⁷⁹⁾ abgekühlt und dann bei dieser Temperatur belassen (automatische Temperaturregelung). Sofort danach aufgenommene Röntgenweitwinkeldiagramme ergaben keine Anzeichen für eine eventuell noch vorhandene Kristallinität.

Zur Verfolgung der Kristallisation wurde ein Streuwinkel von $2\theta = 6^\circ$ eingestellt, der außerhalb des Bereichs der diskreten RKWS der Phasengrenzflächen liegt, und die Streuintensität in Abständen von jeweils 10 min registriert. Abbildung 29 zeigt deutlich den mit der Kristallisation einhergehenden Abfall der diffusen RKWS.

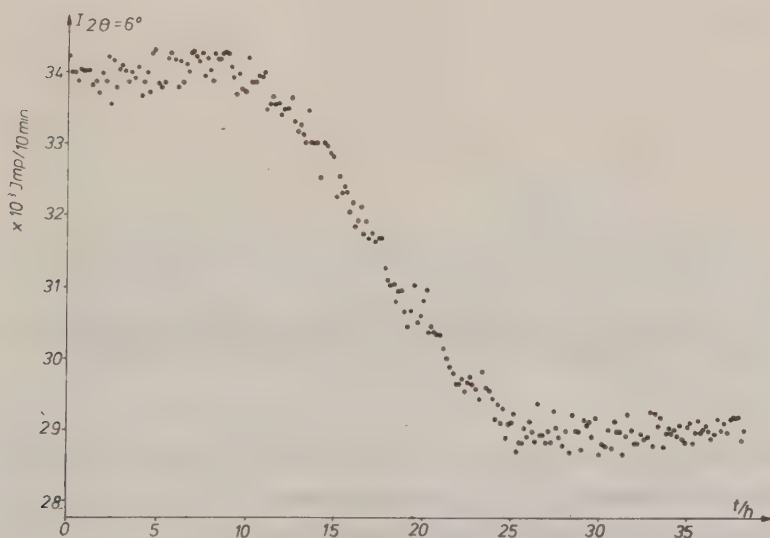


Abb. 29: Änderung der diffusen RKWS bei $2\theta = 6^\circ$ während der isothermen Kristallisation von Naturkautschuk in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit t (Kristallisationstemperatur $T_K = 248 \text{ K}$).

Durch Aufsummierung größerer Impulszahlen (z.B. durch mehrfache Wiederholung der gleichen Messung oder durch Mittelwertbildung über mehrere Meßpunkte) läßt sich die Kurve glätten, wie es in Abbildung 30 für die Dichtefluktuations dargestellt ist.

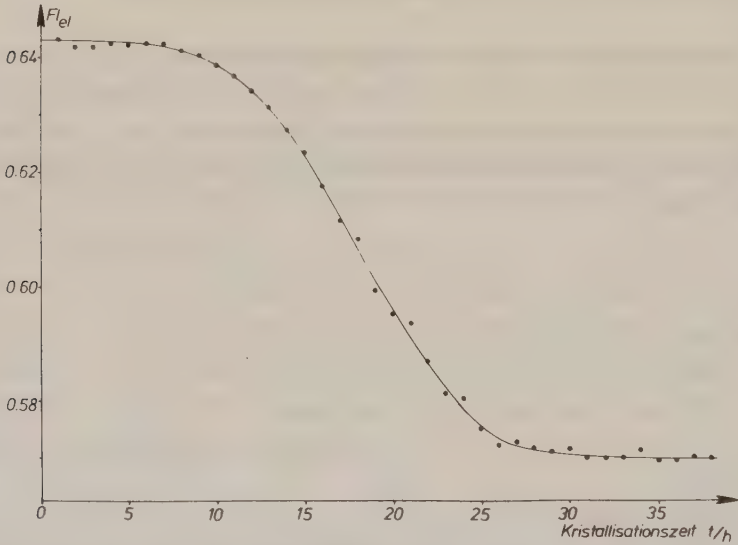


Abb.30: Abnahme der Elektronendichtefluktuations während der isothermen Kristallisation von Naturkautschuk (Kristallisationstemperatur $T_K = 248\text{ K}$).

Bei Gültigkeit der linearen Beziehung (6-2) zwischen Elektronendichtefluktuations und Kristallanteil kann man aus $F_{el}(t)$ auch direkt die Änderung des Kristallanteils $w_{cr}(t)$ während der Kristallisationszeit berechnen.

Aus Gleichung (6-2) erhält man für die Kristallisationsisotherme $w_{cr}(t)$:

$$w_{cr}(t) = \frac{F_{el}(t) - F_{el,am}}{F_{el,cr} - F_{el,am}} \quad (6-3)$$

Zur Bestimmung der beiden Konstanten $Fl_{el,am}$ und $Fl_{el,cr}$ in Gleichung (6-3) können die Kristallinitätswerte vor Beginn und nach Beendigung der isothermen Kristallisation herangezogen werden, die im folgenden mit $w_{cr}(0)$ und $w_{cr}(\infty)$ bezeichnet werden.

In unserem Falle war $w_{cr}(0) = 0$ und nach 40-stündiger Temperung bei 248 K lag - wie die Auswertung eines Röntgenweitwinkeldiagramms (Abb.31) nach Gleichung (6-1) ergab - ein Kristallanteil von $w_{cr}(t = 40 \text{ h}) = 0,33$ vor ^{*)}.

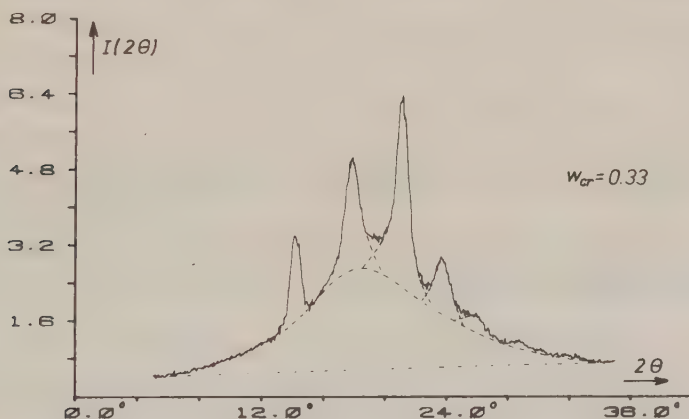


Abb.31: Röntgenweitwinkeldiagramm von Naturkautschuk nach 40-stündiger Kristallisation bei $T_K = 248 \text{ K}$ (Kristallisationsgrad $w_{cr} = 0,33$).

Die hieraus resultierende Kristallisationsisotherme $w_{cr}(t)$ ist in Abbildung 32 aufgetragen. Sie zeigt den charakteristischen s-förmigen Verlauf und beweist, daß der größte Teil der Kristallisation nach etwa 30 h abgeschlossen ist. Allerdings kann in der folgenden Zeit noch eine sehr langsam verlaufende Nachkristallisation bis zu einem Endkristallisationsgrad von etwa 42 % stattfinden ⁸⁰⁾.

^{*)} Dieser Wert steht in ausgezeichnetener Übereinstimmung mit kürzlich durchgeführten kalorimetrischen Messungen von W.SIETZ ⁸⁰⁾.

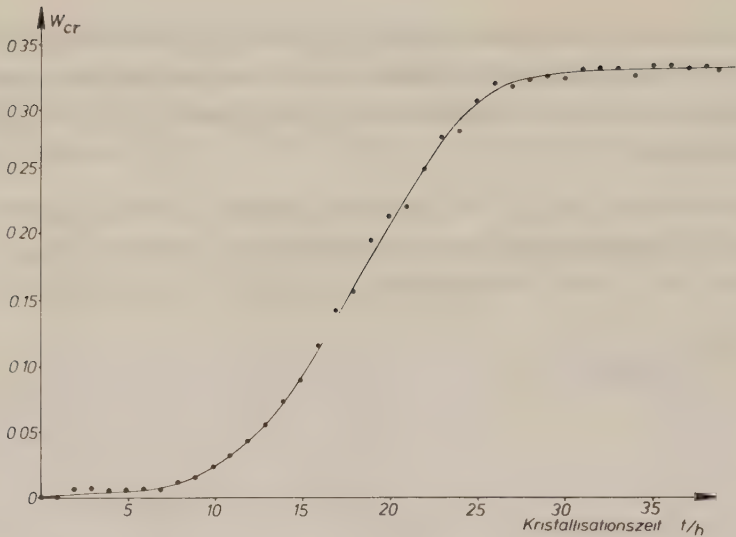


Abb. 32: Kristallisationsisotherme von Naturkautschuk aus der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung.

Es sei darauf hingewiesen, daß für eine Analyse nur der Kinetik von Kristallisationsprozessen (z.B. Charakterisierung von Keimbildungs- und Kristallitwachstumsmechanismen durch AVRAMI-Exponenten) mit Hilfe der diffusen RKWS natürlich keine Absolutbestimmungen der kristallinen Anteile notwendig ist *).

Aus der AVRAMI-Gleichung

$$w_{cr}(t) = w_{cr}(\infty) \left[1 - \exp \left(- \frac{K t^n}{w_{cr}(\infty)} \right) \right] \quad (6-4)$$

die in der hier angegebenen Form auch auf nicht voll auskristallisierbare Polymere anwendbar ist ^{81, 82)} (Endkristallisationsgrad $w_{cr}(\infty) < 1$), erhält man

*) Ebenso wenig ist eine solche Absolutbestimmung natürlich bei anderen Methoden (Kalorimetrie, Dilatometrie o.ä.) notwendig, denn die 'Kinetik' beschäftigt sich ja gerade mit der Art des Übergangs in den neuen Zustand, unabhängig davon, in welchem Ausmaß der neue Zustand gerade vorliegt.

durch zweimaliges Logarithmieren

$$\ln \left[-\ln \left(\frac{w_{cr}(\infty) - w_{cr}(t)}{w_{cr}(\infty)} \right) \right] = \ln K - \ln w_{cr}(\infty) + n \ln t, \quad (6-5)$$

wobei K eine Geschwindigkeitskonstante, t die Kristallisationszeit und n der sogenannte AVRAMI-Exponent ist.

Der für die Kennzeichnung eines kristallisierenden Systems so wichtige Parameter n gibt - wie bereits erwähnt - Aufschluß über die Zeitabhängigkeit der Keimbildung und die Art des Kristallitwachstums. Er ist eine kombinierte Funktion der Potenz, mit der die Keimbildung von der Zeit abhängt, und der Zahl der Dimensionen, in denen das Wachstum stattfindet ^{*)}. (Wegen weiterer Details der Interpretation des AVRAMI-Exponenten sei auf die einschlägige Literatur (z.B. WUNDERLICH ⁸²⁾) verwiesen; in diesem Abschnitt soll nur das neuartige Verfahren zur Untersuchung der Kristallisationskinetik mit Hilfe der diffusen RKWS demonstriert werden.)

Aus der linearen Beziehung (6-3) zwischen Dichtefluktuation und Kristallanteil

$$w_{cr}(t) = \text{const} [Fl_{am} - Fl(t)] = \text{const} [Fl(0) - Fl(t)]$$

ergibt sich

$$\frac{w_{cr}(\infty) - w_{cr}(t)}{w_{cr}(\infty)} = \frac{Fl(t) - Fl(\infty)}{Fl(0) - Fl(\infty)} \quad (6-6)$$

und unter Anwendung von Gleichung (6-5) kann die Bestimmung eines AVRAMI-Exponenten n nun mittels einer Auftragung der Funktion

$$\ln \left[-\ln \frac{Fl(t) - Fl(\infty)}{Fl(0) - Fl(\infty)} \right] \quad \text{gegen} \quad \ln t$$

vorgenommen werden. Nach Gleichung (6-5) und Gleichung (6-6) sollte sich in dieser Auftragung eine Gerade ergeben, deren Steigung den AVRAMI-Exponenten liefert.

^{*)} Ein Beispiel möge dies verdeutlichen: Ein dreidimensionales sphärolitisches Wachstum, welches von Keimen ausgeht, deren Zahl linear mit der Zeit ansteigt, führt zu $n = 3 + 1 = 4$.

Wegen der Proportionalität zwischen Dichtefluktuations und der bei einem endlichen Streuwinkel 2θ gemessenen Intensität der diffusen RKWS (vgl. Kap. 2.2 und Kap. 3) ist es auch möglich, statt der Fluktuationen die bei festem Streuwinkel 2θ gemessenen Intensitäten $I_{2\theta}(t)$ selbst in Gleichung (6-6) einzusetzen und deren Abnahme bei der Kristallisation zu verfolgen. Hierbei werden die Veränderungen des Absorptionsfaktors A (Gl. (3-7), Gl. (3-8)) durch Schrumpf und die Änderung der Steigung der Streukurven bei der Kristallisation (vgl. Kap. 3.2) in erster Näherung als proportional zu $Fl(t)$ angenommen, so daß gilt:

$$\frac{Fl(t) - Fl(\infty)}{Fl(0) - Fl(\infty)} = \frac{I_{2\theta}(t) - I_{2\theta}(\infty)}{I_{2\theta}(0) - I_{2\theta}(\infty)} \quad (6-7)$$

Abbildung 33 zeigt, daß die isotherme Kristallisation von Naturkautschuk während der Hauptkristallisationsphase in ausgezeichneter Weise durch die AVRAMI-Beziehung (6-4) beschrieben werden kann. Abweichungen von den Geraden ergeben sich erst nach längerer Kristallisationszeit. Sie werden durch den Beginn der Nachkristallisation (Sekundärkristallisation) verursacht, welche durch den AVRAMI-Formalismus nicht mehr wiedergegeben werden kann ⁸²⁾.

Der mit den oben beschriebenen Verfahren aus der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung ermittelte AVRAMI-Exponent $n = 3,7$ steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert von KIM und MANDELKERN ⁸³⁾ ($n = 3,55$), den diese aus dilatometrischen Messungen an unverstrecktem Naturkautschuk erhielten. Er ist dagegen etwas größer als der kalorimetrisch von SIETZ ⁸⁰⁾ bestimmte Wert ($n = 3,0$).

Auf eine weitere Diskussion und Interpretation der Ergebnisse soll hier verzichtet werden, da über die isotherme Kristallisation von Naturkautschuk in der Literatur bereits eine ganze Reihe von Arbeiten vorliegt und erst kürzlich an anderer Stelle ⁸⁰⁾ eine zusammenfassende Wertung dieser Arbeiten erfolgt ist.

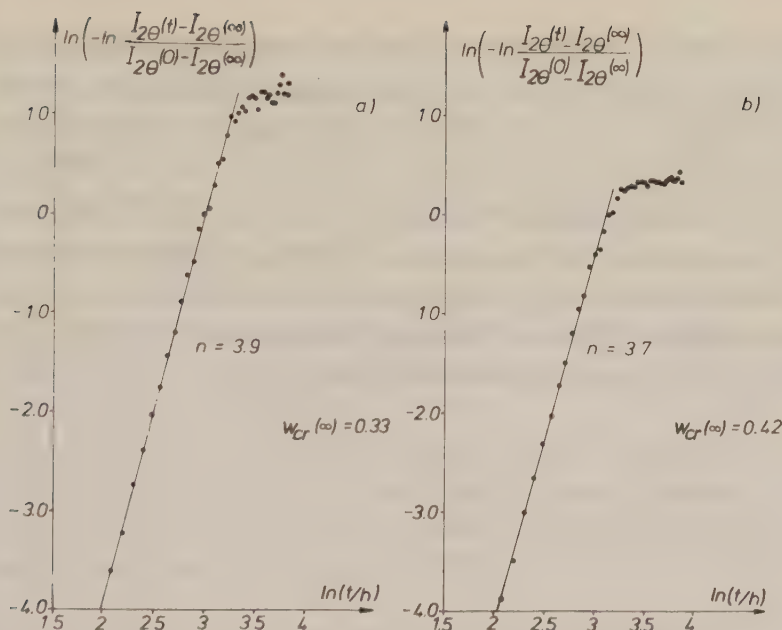


Abb.33: Bestimmung von AVRAMI-Exponenten für die isotherme Kristallisation von Naturkautschuk (Kristallisationstemperatur 248 K).

Auftragung von

$$\ln \left[- \ln \frac{I_{2\theta}(t) - I_{2\theta}(\infty)}{I_{2\theta}(0) - I_{2\theta}(\infty)} \right] \text{ gegen den Logarithmus der Kristallisationszeit}$$

Endkristallisationsgrad $w(\infty)$: a) ohne Einbeziehung, b) mit Einbeziehung der Nachkristallisation.

Immerhin sollte das Beispiel der isothermen Kristallisation von Naturkautschuk gezeigt haben, daß sich aus der Messung der Kristallinitätsabhängigkeit der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung ein einfaches und schnelles Verfahren zur Untersuchung der Kinetik von Kristallisationsprozessen entwickeln läßt. Zu den Vorteilen dieses Verfahrens gegenüber den herkömmlichen Methoden (Dilatometrie, Kalorimetrie) zählen seine Anwendbarkeit sowohl bei sehr langen als auch bei extrem kurzen Kristallisationszeiten, da einerseits die Röhrenintensität bei der Röntgenstreuung über lange Zeiträume konstant gehalten werden kann, andererseits aber auch die Streuintensität der fortschreitenden Kristallisation trägeheitslos folgt.

Außerdem können die Messungen einer Kristallisationisothermen jeweils an einer einzigen Probe durchgeführt werden. bei der kalorimetrischen Methode kann dies wegen der Schwierigkeit der Festlegung einer Basislinie bei langen Kristallisationszeiten meist nicht erfolgen und es ergeben sich keine Probleme mit Meßflüssigkeiten (z.B. mangelnde Benetzung, Quellung o.ä.) wie bei der Dilatometrie.

Eine Anwendung dieses Verfahrens bei der Untersuchung der Kristallisationskinetik verstreckter Proben erscheint ebenfalls möglich, obwohl dort der Effekt der Richtungsabhängigkeit der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung berücksichtigt werden muß, welcher im nächsten Kapitel diskutiert wird.

7. Verstreckte Polymere

7.1 Richtungs- und Temperaturabhängigkeit der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung von orientierten Polymeren

Die Untersuchung der Anisotropie der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung ist bereits in einer früheren Arbeit ¹²⁾ begonnen worden. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels soll an einigen Meßergebnissen dargelegt werden, in welcher Weise der Verstreckprozeß die zum Streuwinkel 0 extrapolierten Intensitäten der diffusen RKWS verändern kann und welche Folgerungen sich aus den Ergebnissen ziehen lassen.

Der zweite Abschnitt beinhaltet dann eine Untersuchung der Anisotropie des thermisch induzierten Anteils an der diffusen RKWS und ihre Verknüpfung mit Vorzugsorientierung und elastischen Eigenschaften am Beispiel eines uniaxial verstreckten Polyäthylens.

Bereits in Kapitel 2.2 war erwähnt worden, daß bei anisotropen Strukturen die Extrapolation der Streuintensität zum Streuwinkel 0 zu Werten führen kann, welche von der Extrapolationsrichtung $\vec{e} = \vec{s} / |\vec{s}|$ explizit abhängen (vgl. Gl. (2-44)). Durch den sphärischen Mittelwert

$$F_{el} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N_{el}} \langle I_{e.u.}(s, \vec{e}) \rangle_{\omega} \quad (7-1)$$

läßt sich eine Dichtefluktuations definieren, mit deren Hilfe eine Charakterisierung des Ordnungszustandes genauso wie bei den isotropen Proben möglich ist.

Abbildung 34 zeigt die auf Elektroneneinheiten normierte diffuse Kleinwinkelstreuung von schwach vernetztem und bei Raumtemperatur auf das 5-fache der Ausgangslänge gedehntem Naturkautschuk ^{*)}. Die Intensitätswerte parallel und senkrecht zur Verstreckrichtung unterscheiden sich über den gesamten Temperaturbereich nur wenig voneinander, oberhalb von T_G sind sie senkrecht zur

*) Es wurde hier das gleiche Material wie in Kapitel 5 und Kapitel 6.3 verwendet.

Verstreckachse geringfügig höher als parallel dazu. (Eine so schwache Anisotropie liegt allerdings an der Untergrenze unserer Meßgenauigkeit.)

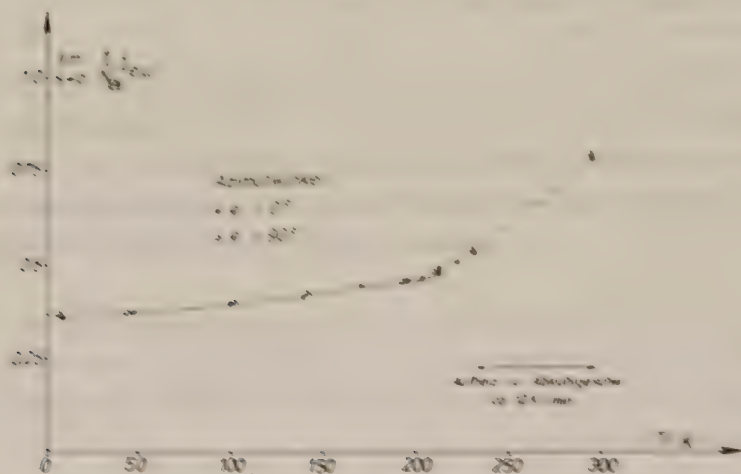


Abb. 34: Temperaturabhängigkeit der diffusen RWVS von uniaxial gedehntem Naturkautschuk (Verstreckverhältnis $\lambda = 5$): Messung parallel ($\varphi = 0^\circ$) und senkrecht ($\varphi = 90^\circ$) zur Verstreckachse kurz nach Beendigung der Verstreckung.

Ein quantitativer Vergleich der Elektronendichtefluktuations des verstreckten (Abb. 34) und des unverstreckten Materials (Abb. 14) ergibt, daß die Dichtefluktuations beim Verstreckprozeß abnimmt, was wohl in erster Linie auf die Ausbildung von dehnungsinduzierten Kristalliten zurückzuführen ist. (Die Temperaturführung über das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit war auch bei diesen Messungen so schnell, daß eine temperaturinduzierte Kristallisation nicht eintreten kann⁸⁰⁾.)

Aus einer Abnahme der Dichtefluktuations um etwa 7 bis 8 % bei 250 K läßt sich in Verbindung mit den Ergebnissen in Kapitel 6.3 auf eine dehnungsinduzierte Kristallisation von etwa 20 % schließen. Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit kalorimetrischen Messungen von SIEFF⁸⁰⁾, der bei einem Gesamtkristallisationsgrad von etwa 45 % einen temperaturinduzierten Anteil von 25 % findet,

woraus sich ebenfalls eine dehnungsinduzierte Kristallisation von etwa 20 % errechnet.

Eine zusätzlich zur Kristallisation stattfindende erhebliche Verbesserung des Ordnungszustandes der interkristallinen Bereiche beim Verstreckprozeß ist mit den obigen Ergebnissen dann nicht mehr zu vereinbaren, denn sie müßte sich durch eine über den angegebenen Wert hinausgehende Abnahme der Dichtefluktuations bemerkbar machen.

Neben den Veränderungen der Absolutwerte wurde bei einer genauen Untersuchung der diffusen RKWS des verstreckten Kautschuks im Bereich des Glasübergangs festgestellt, daß sich der der Glas temperatur zuzuordnende Knickpunkt in den Temperaturkurven bei Messung der Streuintensität in Richtung der Verstreckachse zu einer etwas höheren Temperatur ($T = 206 \text{ K}$) verschoben hatte (Abb. 35). In der Ebene senkrecht zur Verstreckrichtung liegt der Knickpunkt dagegen unverändert bei $T = 201 \text{ K}$, dem gleichen Wert wie in der unverstreckten Probe (Abb. 14).

Dies zeigt, daß in den orientierten Systemen die flüssigkeitscharakteristische Translationsbewegung von Molekülsegmenten parallel zur Faserachse geringere Aktivierungsenergien benötigt als senkrecht zur Faserachse, was wegen der in den gedehnten Proben herrschenden Spannungsverhältnisse ohne weiteres ein-sichtig ist. In diesem Sinne kann man also von einer "Richtungsabhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_G " im gedehnten Naturkautschuk sprechen, die unseres Wissens mit anderen Methoden noch nicht nachgewiesen wurde.

Eine nur relativ schwache Anisotropie der diffusen Streuintensität im Kleinwinkelbereich wiesen - neben den bereits erwähnten Kautschuk-Proben - auch auf mittlere Verstreckgrade ($\lambda = 1,8$ bis $\lambda = 4$) gedehnte Polycarbonat- und PMMA-Folien auf. Die Verstreckung dieser amorphen Materialien erfolgte meist bei Raumtemperatur, zur Erzielung höherer Verstreckgrade in einigen Fällen aber auch direkt oberhalb der jeweiligen Glas temperatur. Die Verstreckgeschwindigkeiten lagen zwischen 2 mm/min und 10 mm/min bei Ausgangslängen von etwa 40 mm.

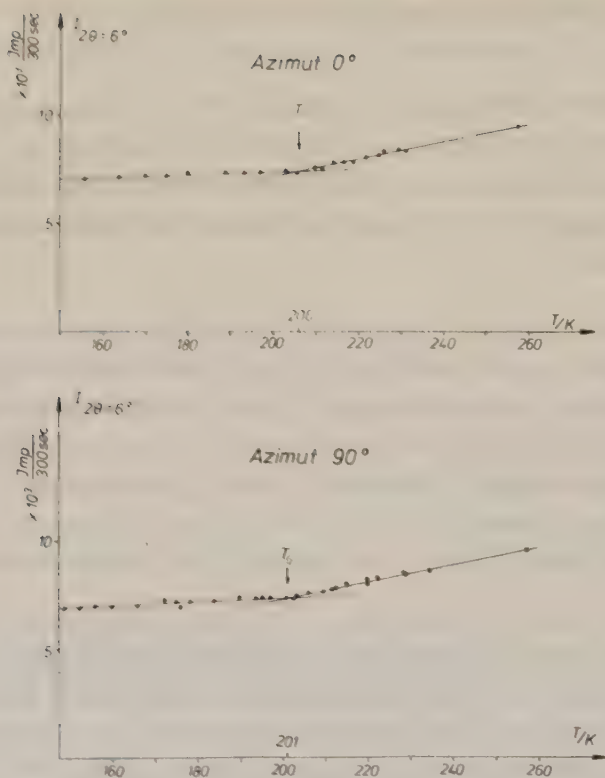


Abb. 35: Bestimmung der Temperaturlage des Beginns der kooperativen Molekularbewegung ("Glasübergangstemperatur T_G ") in uniaxial verstemtem Naturkautschuk ($\lambda = 5$) mit Hilfe der diffusen RKWS bei $2\theta = 6^\circ$. Intensitätsmessung parallel (Azimut 0°) und senkrecht (Azimut 90°) zur Verstemkachse.

Wie Messungen der Doppelbrechung zeigten, besaßen die auf diese Weise hergestellten Proben eine deutliche Orientierung ihrer Molekülketten, wobei aber eine Steigerung des Verstemgrades bei gleichzeitiger Erhöhung der Verstemtemperatur keine wesentliche Verbesserung der Orientierung gegenüber den kaltverstemten Proben mit entsprechend kleineren λ -Werten mehr brachte. Letzteres ist auf die erhöhte Beweglichkeit der Polymersegmente oberhalb der Glastemperatur zurückzuführen. Sie bewirkt, daß gleichzeitig mit dem Verstemvorgang

bereits eine starke Relaxation der Orientierungsverteilung eintreten kann.

Bei den Polycarbonat-Folien konnten mit den angegebenen Verstreckbedingungen Doppelbrechungen bis zu $\Delta n = 5,5 \cdot 10^{-2}$ erzielt werden, was einem Orientierungsparameter $\langle \cos^2 \varphi \rangle_{\frac{1}{2}}$ von etwa 0,5 bis 0,6 entspricht ²⁴⁾.

Trotz dieser für amorphe Polymere schon recht hohen Vorzugsorientierung ²⁵⁾ bleiben die Intensitätsunterschiede der zu $\varphi = 0$ extrapolierten Kleinwinkelstreuung bei Messungen parallel und senkrecht zur Verstreckrichtung kleiner als 5 %.

Eine erheblich stärkere Anisotropie der diffusen RKWS zeigen dagegen eine kurz unterhalb der Kristallitschmelztemperatur (bei 160°C) auf $\lambda = 2$ verstreckte Polypropylen-Folie (Abb.36), die im Anschluß an die Verstreckung schnell auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, und eine kaltverstreckte Polyäthylen-Folie mit $\lambda = 4$ (Abb.37).

Interessant ist in diesem Zusammenhang insbesondere das Verhalten des verstreckten Polyäthylens, bei dem sich zeigt, daß mit sinkender Temperatur sowohl die Absolutwerte (Mittelwerte) der diffusen RKWS wie auch die Anisotropie abnehmen und letztere bei $T = 4\text{ K}$ schließlich völlig verschwindet.

Der von der eingefrorenen Unordnung hervorgerufene Anteil der diffusen RKWS - und damit die eingefrorene Unordnung selbst ebenfalls - ist also isotrop, und die Richtungsabhängigkeit der diffusen RKWS bei höheren Temperaturen wird allein von der Anisotropie der thermischen Bewegung hervorgerufen.

Eine ausführliche Darstellung der Untersuchungen am verstreckten Polyäthylen erfolgt im nächsten Abschnitt.

^{*)} Zur Definition von $\langle \cos^2 \varphi \rangle_{\frac{1}{2}}$ als sphärischer Mittelwert von $\cos^2 \varphi$ (φ ist der Winkel zwischen der Verstreckachse und der Achse eines Molekülsegmentes), vgl. Kap. 7.2 .

^{**)} Eine Vorstellung von dem Grad der Vorzugsorientierung geben die Polarogramme bei SPRINGER ⁸⁴⁾.

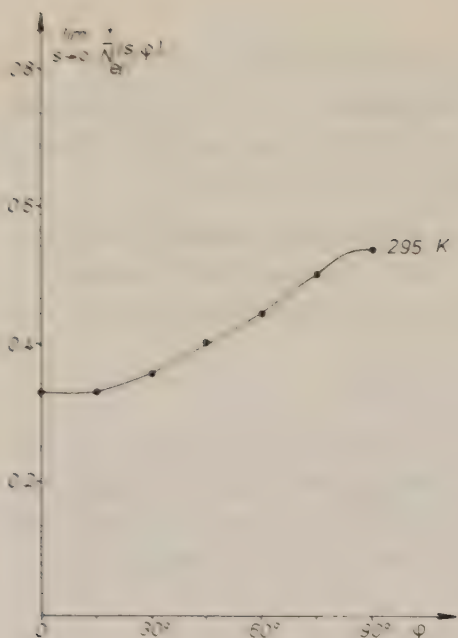
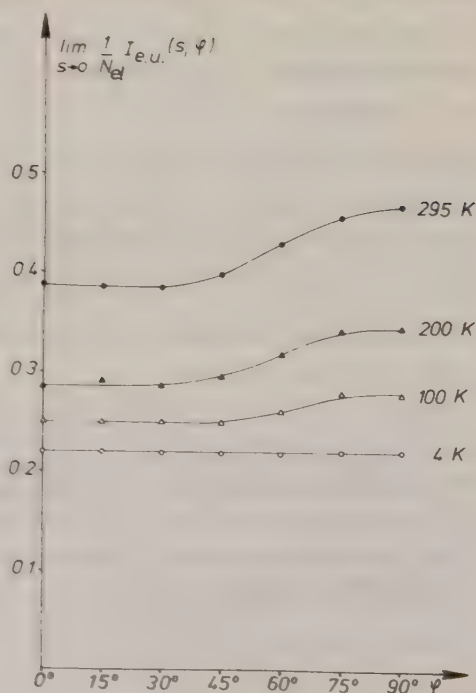


Abb. 36:
Anisotropie der diffusen RKWS von uniaxial verrecktem Polypropylen ($\lambda = 8$) als Funktion des Winkels φ zur Verreckachse.
(Kristallanteil ca. 55 %)

Abb. 37:
Anisotropie der diffusen RKWS von uniaxial verrecktem Polyäthylen ($\lambda = 4$) als Funktion des Winkels φ zur Verreckachse bei verschiedenen Temperaturen.
(Kristallanteil ca. 56 %)



7.2 Zusammenhang zwischen Vorzugsorientierung, elastischen Eigenschaften und Anisotropie der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung bei uniaxial verrecktem Polyäthylen

Bei dem Ausgangsmaterial für die Messungen am verreckten Polyäthylen handelt es sich um Polyäthylen-Folien mittlerer Dichte (Vestolen A 3512 der Fa. HÜLS) und einem Kristallanteil von 56% . Die Folien wurden bei Raumtemperatur verreckt, wobei durch Variation der Dehnungsgeschwindigkeiten verschiedene Verreckverhältnisse λ erreicht werden konnten. Die Verreckung verlief heterogen; bei $\lambda = 1,5$ begann die Ausbildung einer Fließzone und das maximale Verreckverhältnis lag bei etwa $\lambda = 7$.

Einzelheiten der Probenpräparation und der Voruntersuchungen sind in einer früheren Arbeit zusammengestellt ¹²⁾ . Hier sollen nur die wichtigsten Punkte noch einmal aufgeführt werden.

Zur Bestimmung von Vorzugsorientierung und Überstruktur wurden Röntgenweitwinkel- und Röntgenkleinwinkelaufnahmen mit einer KIESSIG-Kamera mit Graphit-Monochromator und CuK_{α} -Strahlung aufgenommen. Um eine vollständige Information über die Intensitätsverteilung im reziproken Raum zu erhalten, wurden dabei verschiedene Richtungen zwischen Präparatachse (Verreckachse) und Folienebene einerseits und Primärstrahlachse andererseits gewählt. Die Aufnahmen wurden mit einem Zweistrahl-Photometer ausgewertet und die bei der speziellen Streugeometrie notwendigen Korrekturen (Polarisation, Absorption usw.) angebracht.

Die unverreckte Ausgangsfolie wies nur eine vernachlässigbar geringe Vorzugsorientierung auf.

Bei den verreckten Proben waren die Kristallitachsen in allen Fällen rotations-symmetrisch um die Verreckachse angeordnet (Fasersymmetrie), wobei sich die kristalline c-Achse mit zunehmendem Verreckverhältnis immer stärker in Verreckrichtung ausrichtete. Die Kleinwinkelaufnahmen zeigten, daß bei nicht zu hohen Verreckgraden auch die Überstruktur Fasersymmetrie besaß.

Als besonders geeignet für die weiteren Untersuchungen erwies sich daher ein Präparat mit $\lambda = 4$, auf das sich die folgenden Messungen beziehen.

Zur Bestimmung von Orientierungsverteilungsfunktionen $g_{hkl}(\varphi)$ wurden die Intensitäten $I_{hkl}(\varphi, \theta)$ der kristallinen (hkl)-Interferenzen vom Untergrund abgetrennt und bei verschiedenen Azimutwinkeln jeweils über den Streuwinkel θ integriert, um mögliche Korrelationen zwischen Größe und Perfektion der Kristallite und ihrer Orientierung zu eliminieren. Die Umrechnung vom Film-Azimutwinkel in den Winkel φ zwischen der Verstreckachse und den (hkl)-Netzebenennormalen wurde dabei mittels der POLANYI-Beziehung vorgenommen¹²⁾.

In Abbildung 38 sind die auf diese Weise ermittelten Orientierungsverteilungsfunktionen

$$g_{hkl}(\varphi) \propto \int_{\theta \min}^{\theta \max} I_{hkl}(\varphi, \theta) d\theta \quad (7-2)$$

für die (110)- und die (200)-Interferenz aufgetragen. Eine etwas höhere oder niedrigere Abtrennung der kristallinen Reflexe vom Untergrund ändert dabei die Verteilungen $g_{hkl}(\varphi)$ nicht wesentlich.

Eine exakte Bestimmung der Orientierungsverteilung der kristallinen c-Achse aus einer (00l)-Interferenz ist nicht möglich, da diese Interferenzen erst bei großen Streuwinkeln auftreten, sehr intensitätsschwach sind und stark von Nachbarinterferenzen überlagert werden. Auch ein indirektes Verfahren⁸⁵⁾, mit dem sich $g_{00l}(\varphi)$ aus $g_{hk0}(\varphi)$ durch eine Integraltransformation numerisch berechnen läßt⁸⁶⁾, kann hier nicht angewendet werden, weil dazu eine vollständige Faser- oder Spiralfasertextur (d.h., eine rotationssymmetrische Verteilung der Kristallachsen um die Verstreckachse und um die Kristallithauptachse) vorliegen müßte. In einem solchen Fall sollten aber alle äquatorialen Verteilungen $g_{hk0}(\varphi)$ übereinstimmen. Abbildung 38 zeigt, daß diese Voraussetzung bei der von uns verstreckten Probe nicht erfüllt ist.

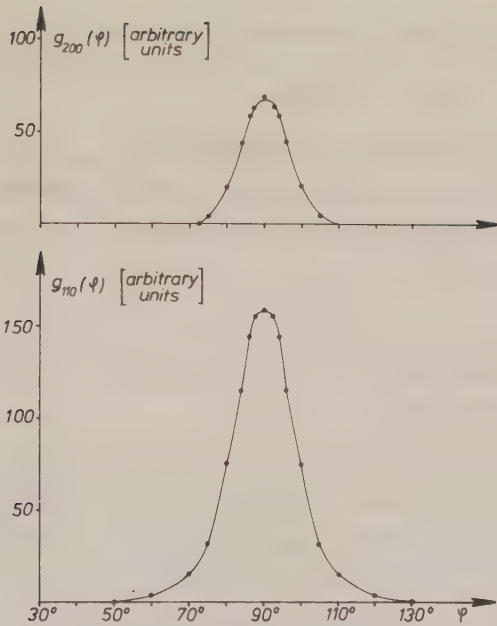


Abb. 38: Orientierungsverteilungsfunktionen $g_{hkl}(\varphi)$ für die (110) - und die (200) -Interferenz des auf $\lambda = 4$ verstreckten Polyäthylens.

Aus den äquatorialen Orientierungsverteilungen $g_{hkl}(\varphi)$ können jedoch Orientierungsfunktionen f_{hkl} für die Netzebenennormalen (hkl) ermittelt werden. Die allgemeine Definition dieser Orientierungsfunktionen lautet ⁸⁷⁾:

$$f_{hkl} = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \varphi_{hkl} \rangle_w - 1) \quad (7-3)$$

wobei der sphärische Mittelwert von $\cos^2 \varphi$ bei Rotationssymmetrie (Fasersymmetrie) nach

$$\langle \cos^2 \varphi_{hkl} \rangle_w = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \varphi g_{hkl}(\varphi) \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} g_{hkl}(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (7-4)$$

berechnet werden kann.

Mit Hilfe der für orthorhombische Kristallgitter gültigen Beziehung ⁸⁸⁾

$$f_{h00} + f_{0k0} + f_{00l} = 0 \quad (7-5)$$

läßt sich dann aus den äquatorialen Orientierungsfunktionen f_{hk0} auch der Wert der Orientierungsfunktion f_{00l} bestimmen und durch ihn eine quantitative Festlegung des Orientierungsgrades der kristallinen c-Achsen bei fasersymmetrischen Proben vornehmen ^{12, 89)}.

Eine genauere Charakterisierung der Orientierungsverteilung der c-Achsen ermöglicht das folgende Verfahren:

Es wurde festgestellt, daß die Verteilungen $g_{hk0}(\varphi)$ durch Funktionen des Typs $\sin^m \varphi$ angenähert werden können, wie es in Abbildung 39 exemplarisch für die Verteilung $g_{110}(\varphi)$ gezeigt ist. Die Exponenten m sind für die einzelnen äquatorialen Verteilungen g_{hk0} allerdings etwas unterschiedlich.

Bei einer vollständigen Fasertextur wären jedoch, wie oben erwähnt wurde, alle $g_{hk0}(\varphi)$ identisch, und aus einer Approximation der Verteilungen $g_{hk0}(\varphi)$ durch eine Funktion $\sin^m \varphi$ würde wegen der Orthogonalität der Kristallitachsen bei orthorhombischen Polyäthylenkristallen resultieren, daß sich die Orientierungsverteilung $g_{00l}(\varphi)$ der c-Achse dann durch die Funktion $\cos^m \varphi$ wiedergeben ließe ($g_{00l}(\varphi) \propto \cos^m \varphi$).

Der Exponent m und die Orientierungsfunktion f_{00l} wären in einem solchen Fall wegen Gleichung (7-4) und Gleichung (7-5) durch die Beziehung

$$f_{00l} = \frac{3}{2} \left(\frac{m+1}{m+3} \right) - \frac{1}{2} = \frac{m}{m+3} \quad (7-6)$$

verknüpft, woraus für den Exponenten folgt:

$$m = \frac{3 f_{00l}}{1 - f_{00l}} \quad (7-7)$$

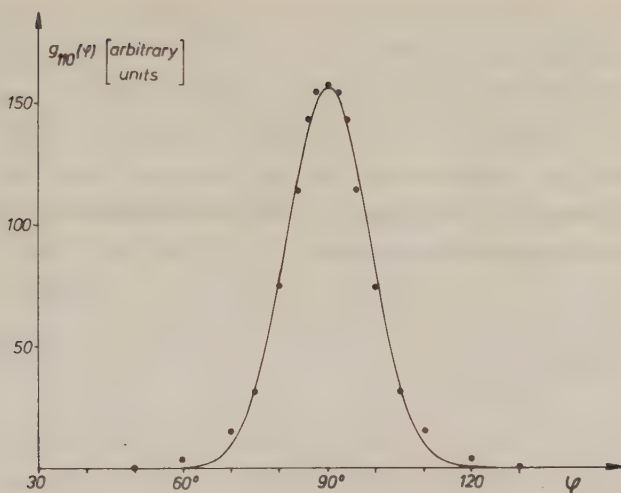


Abb. 39: Anpassung einer Funktion $\sin^m \varphi$ an die Orientierungsverteilungsfunktion $g_{110}(\varphi)$.

.... Meßwerte von $g_{110}(\varphi)$

— $K \cdot \sin^{44} \varphi$ (K = Normierungskonstante)

Das von uns untersuchte Präparat weist zwar keine vollständige Fasertextur auf, aber da sich die Anpassungsexponenten m bei den einzelnen Äquatorialverteilungen $g_{hk0}(\varphi)$ nicht allzu stark voneinander unterscheiden, wird ein nach Gleichung (7-7) aus f_{001} berechneter Exponent in guter Näherung dennoch für eine Approximation der wirklichen Verteilung $g_{001}(\varphi)$ durch $\cos^m \varphi$ verwendet werden können.

Experimentell wurden für die verstreckte Polyäthylen-Folie ($\lambda = 4$) die Werte $f_{001} = 0,936$ und $m = 44$ ermittelt.

Bei der Bestimmung von Orientierungsfunktionen für die Achsen der Molekülketten in den amorphen Bereichen kann man in ähnlicher Weise wie oben vorgehen, indem man die Orientierungsverteilung des amorphen Halos zur Berechnung von Orientierungsfunktionen heranzieht^{12, 89)}.

Über dieses Verfahren, bei dem das Hauptproblem in einer eindeutigen Trennung von amorphem Halo und kristallinen Reflexen besteht ^{*}), ist bereits in früheren Arbeiten ^(2, 89) berichtet worden. Da es für die weiteren Untersuchungen im einzelnen nicht von Bedeutung ist, soll als Ergebnis nur festgehalten werden, daß in dem kaltverstreckten Polyäthylen eine deutliche Orientierung der Molekülketten in den amorphen Bereichen vorhanden ist, wie durch die Anisotropie des amorphen Halos in Abbildung 40 zum Ausdruck kommt.

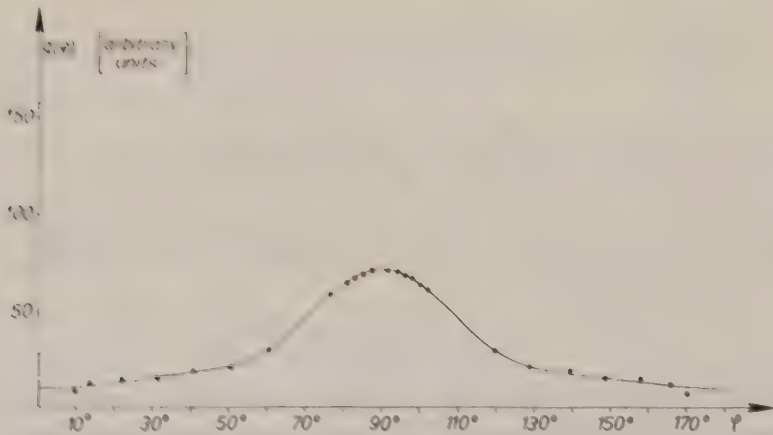


Abb. 40. Orientierungsverteilung $g(\varphi)$ des amorphen Halos des auf $\lambda = 4$ verstreckten Polyäthylens.

Der Kristallanteil ändert sich beim Verstreckprozeß praktisch nicht; er beträgt im verstreckten und im unverstreckten Material $w_{cr} = 0,56 \pm 0,02$.

^{*}) Die kristallinen Interferenzen des verstreckten Polyäthylens sind stark verbreitert und überlagern sich im Bereich des amorphen Halos gegenseitig. Da außerdem im Bereich des Halos noch Reflexe einer bei der Verstreckung entstehenden monoklinen Kristallitmodifikation auftreten, kann eine Abtrennung des Halos nur erfolgen, wenn kristalliner und amorpher Anteil in der Probe mit berücksichtigt werden. Die Ergebnisse dieses Verfahrens stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Doppelbrechungsmessungen.

Im Gegensatz zur Struktur, die also sowohl in den kristallinen (Abb.38) als auch in den amorphen Bereichen (Abb.40) eine deutliche Vorzugsorientierung aufweist, ist die Unordnung in Richtung der Molekülketten gleich der Unordnung senkrecht dazu ^{*)}, wie die Isotropie der diffusen RKWS bei T = 4 K beweist (Abb.37).

Die Anisotropie der diffusen RKWS bei höheren Temperaturen wird dann allein durch die thermische Bewegung verursacht. Aus Gleichung (2-61) in Verbindung mit Gleichung (5-3) erhält man:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(s, \varphi) = Fl_{el}(T=0) + \frac{\rho_{el} k_B T}{\rho_m v_l^2(\varphi)} \quad (7-8)$$

Diese Beziehung läßt sich unterhalb T_G auch für teilkristalline Polymere anwenden und kann zur Berechnung der Richtungsabhängigkeit der Gruppengeschwindigkeit langwelliger longitudinaler Phononen herangezogen werden, wie es in Abbildung 41 dargestellt ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Auswertung des anisotropen Anteils der diffusen RKWS - also der thermisch diffusen Streuung (TDS) im Kleinwinkelbereich - bietet sich unter Berücksichtigung von Vorzugsorientierung und elastischen Eigenschaften der Struktureinheiten, aus denen sich die kristallinen und amorphen Bereiche zusammensetzen ^{**)} .

*) Auch dieses Ergebnis spricht gegen die Anwendung eines Bündelmodells für die Nahordnung im amorphen Zustand. Da die amorphen Bereiche den Hauptbeitrag zur Dichtefluktuation liefern (vgl. Kap. 6.2), sollte im Fall einer stark anisotropen Nahordnung bei einer Bündelung von Kettensegmenten auch eine Variation des Beitrags der eingefrorenen Unordnung (Strukturbeitrags) der diffusen RKWS mit dem Winkel φ zu erwarten sein.

**) Annahmen über Aufbau dieser Struktureinheiten und die Art ihrer Zusammensetzung zum Gesamtmaterial sollen an dieser Stelle noch nicht gemacht werden.

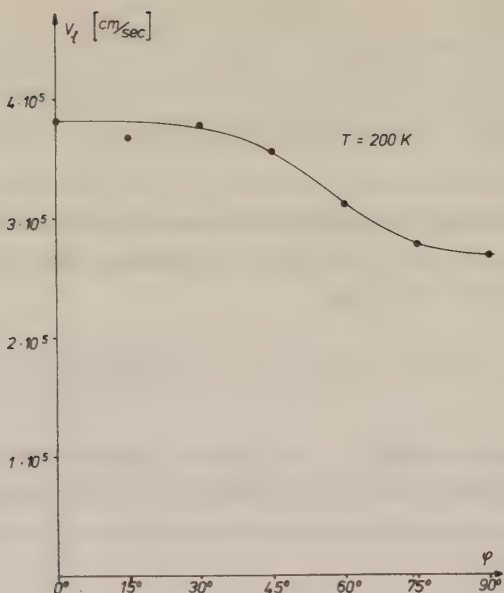


Abb. 41: Richtungsabhängigkeit der Phononengeschwindigkeit v_l in uniaxial verstemtem Polyäthylen ($\lambda = 4$) bei $T = 200$ K.

Da sich die Beiträge der kristallinen und der amorphen Bereiche zur diffusen RKWS additiv überlagern¹⁹⁾, kann man die Gleichung (7-8) unter Verwendung von Gleichung (2-63) bei einer konstanten Temperatur unterhalb T_G auch in der Form

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(s, \varphi) = Fl_{el}(T = 0) + \rho_{el} k_B T \left[\frac{w_{cr}}{C_{cr}(\varphi)} + \frac{1 - w_{cr}}{C_{am}(\varphi)} \right] \quad (7-9)$$

schreiben, wobei $C_{cr}(\varphi)$ und $C_{am}(\varphi)$ die elastischen Konstanten (Longitudinalwellenmoduln) für die kristallinen und für die amorphen Bereiche des Materials sind.

Im Falle von zylindersymmetrischen Proben, die aus ebenfalls zylindersymmetrischen Struktureinheiten aufgebaut sind, lassen sich $C_{cr}(\varphi)$ und $C_{am}(\varphi)$ mit Hilfe der Orientierungsverteilungen der Molekülketten durch eine Integraltransformation aus den elastischen Konstanten $c_{cr}(\varphi')$ und $c_{am}(\varphi')$ der Struktureinheiten berechnen. φ' ist der Winkel zwischen den Hauptachsen der Struktureinheiten und der Ausbreitungsrichtung $\vec{e}$ der Longitudinalwellen bzw. der Richtung des Streuvektors.

Das Verfahren wird im folgenden nur kurz skizziert; eine ausführliche mathematische Behandlung des Problems der Elimination des Einflusses von Orientierungsverteilungen in Faserdiagrammen, welches im folgenden eine Rolle spielt, hat RULAND⁹⁰⁾ gegeben.

In Materialien mit Zylindersymmetrie der elastischen Eigenschaften um die Verstreckachse gilt für die Richtungsabhängigkeit der Elastizitätskonstante ("Longitudinalwellenmodul" Gl. (2-62))⁹¹⁾:

$$C(\varphi) = C_{33} \cos^4 \varphi + C_{11} \sin^4 \varphi + 2(C_{13} + 2C_{44}) \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi, \quad (7-10)$$

wobei φ der Winkel zwischen Verstreckachse (Symmetrieachse) und der Richtung $\vec{e}$ (Richtung des Streuvektors) ist und die Konstanten C_{ij} die Komponenten des Elastizitätstensors des Materials in VOIGT'scher Notierung sind.

Für den Phononenanteil (thermischen Anteil) der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung erhält man dann nach Gleichung (2-63):

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(s, \varphi) = \frac{\rho_{el} k_B T}{C(\varphi)} \quad (7-11)$$

Ebenso wie dem Gesamtmaterial kann man auch jeder individuellen Struktureinheit eine thermisch diffuse Streuung $I_{e.u.}^0(s, \varphi)$ zuordnen, welche dann in entsprechender Weise lautet:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N_{el}^0} I_{e.u.}^0(s, \varphi) = \frac{\rho_{el} k_B T}{c(\varphi')} \quad (7-12)$$

wobei N_{el}^0 die Elektronenzahl pro Struktureinheit ist und wegen der Zylindersymmetrie wieder gilt:

$$c(\varphi') = c_{33} \cos^4 \varphi' + c_{11} \sin^4 \varphi' + 2(c_{13} + 2c_{44}) \cos^2 \varphi' \sin^2 \varphi' \quad (7-13)$$

Die Konstanten c_{ij} sind in diesem Falle die Komponenten des Elastizitätstensors der Struktureinheiten.

Setzt man jetzt die thermisch diffuse Streuung der einzelnen Struktureinheiten in der gleichen Weise zu einer Gesamtstreuung zusammen, wie man die Streuintensität einer polykristallinen Materials aus der Summe der Streuintensitäten der einzelnen Kristallite zusammensetzen kann, so erhält man für die Richtungsabhängigkeit der Streuintensitäten die Beziehung⁹⁰⁾

$$\frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(s, \varphi) = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{N_{el}^0} \overline{I}_{e.u.}^0(s, \varphi') F(\varphi, \varphi') \sin \varphi' d\varphi', \quad (7-14)$$

wobei $\overline{I}_{e.u.}^0(s, \varphi)$ der Mittelwert der Streuintensitäten aller Struktureinheiten im Falle einer perfekten Orientierung in Richtung der Verstreckachse wäre.

Der Integralkern in Gleichung (7-14) steht über

$$F(\varphi, \varphi') = 2 \int_0^{2\pi} g(\beta) d\eta$$

mit der Orientierungsverteilung $g(\beta)$ der Hauptachsen der Struktureinheiten in Verbindung, wobei für den Winkel β zwischen den Hauptachsen der Struktureinheiten und der Verstreckachse gilt:

$$\cos \beta = \cos \varphi \cos \varphi' + \sin \varphi \sin \varphi' \cos \eta$$

und $g(\beta)$ durch

$$\int_0^{\pi} g(\beta) \sin \beta d\beta = \frac{1}{2\pi}$$

normiert ist.

Im Falle ihrer Ermittlung aus der diffusen RKWS sind die Elastizitätskonstanten der Struktureinheiten und des Gesamtmaterials bei zylindersymmetrischen Verteilungen also durch die Integraltransformation

$$\frac{1}{C(\varphi)} = \int_0^{\pi/2} \frac{F(\varphi, \varphi')}{c(\varphi')} \sin \varphi' d\varphi' \quad (7-15)$$

verknüpft *).

Bei Kenntnis der Orientierungsverteilungen der Hauptachsen der Struktureinheiten ermöglicht eine Inversion des Integrals (7-14), deshalb die röntgenographische Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Elastizitätskonstanten $c(\varphi')$ und gibt über Gleichung (7-13) somit Informationen über die Komponenten c_{ij} des Elastizitätstensors der Struktureinheiten. Wegen

$$c(0) = c_{33}, \quad c\left(\frac{\pi}{2}\right) = c_{11}$$

$$c\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{4} (c_{11} + c_{33} + 2(c_{13} + 2c_{44}))$$

lassen sich auf diese Weise einige Elastizitätskomponenten sogar direkt bestimmen.

Die Ausführung der Integralinversion (7-14) bzw. (7-15) kann in verschiedener Weise erfolgen⁹⁰⁾. Eine direkte und vergleichsweise einfache Methode besteht

in einer Entwicklung der Orientierungsverteilungsfunktionen g und der Intensitäten $\frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}$ nach LEGENDRE-Polynomen P_n mit den Koeffizienten a_n bzw.

$$c_n:$$

$$g(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_n(\cos \beta) \quad (7-16)$$

$$\frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(s, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(s) P_n(\cos \varphi)$$

*) Es sei hier darauf hingewiesen, daß die Mittelwertbildung in Gleichung (7-15) weder mit dem Modell der homogenen Spannung (REUSS-Modell) noch mit dem Modell der homogenen Dehnung (VOIGT-Modell) übereinstimmt.

Die Koeffizienten b_n für die Entwicklung

$$\frac{1}{N_{el}} \overline{I_{e.u.}^0}(s, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n(s) P_n(\cos \varphi) \quad (7-17)$$

sind dann durch

$$b_n = \frac{2n+1}{4\pi} \frac{c_n}{a_n} \quad (7-18)$$

gegeben ⁹⁰⁾,

Nach dieser theoretischen Vorbereitung kann nun die weitere Auswertung der in Abbildung 37 dargestellten Anisotropie der diffusen RKWS von uniaxial ver-
strecktem Polyäthylen leicht erläutert werden.

Eine gleichzeitige Ermittlung der Richtungsabhängigkeit der Elastizitätskonstan-
ten $C_{cr}(\varphi)$ und $C_{am}(\varphi)$ nach Gleichung (7-9) aus nur einer Meßgröße (näm-
lich der thermisch diffusen Streuintensität) ist natürlich nicht durchführbar.

Da die Vorzugsorientierung der Molekülketten in den amorphen Bereichen jedoch
erheblich geringer ist als die Vorzugsorientierung der Kristallite, und da über-
dies die Anisotropie der elastischen Eigenschaften einer amorphen Strukturein-
heit in jedem Fall geringer als bei einem Kristallit sein wird, haben wir in erster
Näherung $C_{am}(\varphi)$ als unabhängig von φ angenommen.

Damit wird Gleichung (7-9) zu

$$\begin{aligned} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N_{el}} I_{e.u.}(s, \varphi) = \\ = w_{cr} Fl_{el,cr}(T=0) + (1 - w_{cr}) Fl_{el,am}(T) + w_{cr} \frac{\rho_{el} k_B T}{C_{cr}(\varphi)} \end{aligned} \quad (7-19)$$

Die Abtrennung der nicht winkelabhängigen Faktoren in Gleichung (7-19) von der
gemessenen Gesamtintensität der diffusen RKWS unter Hinzunahme früher gemes-
sener Werte ^{19,24)} für $Fl_{el,am}(T)$ und $Fl_{el,cr}(T=0)$ bei Polyäthylen ist in
Abbildung 42 noch einmal dargestellt. Das Ergebnis der Abtrennung zeigt die
Abbildung 43.

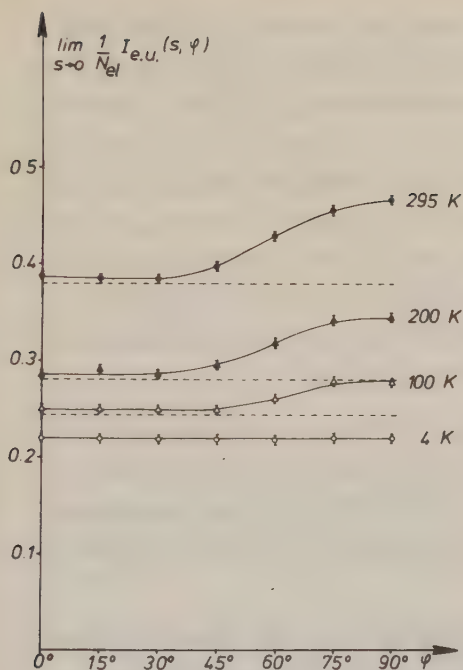


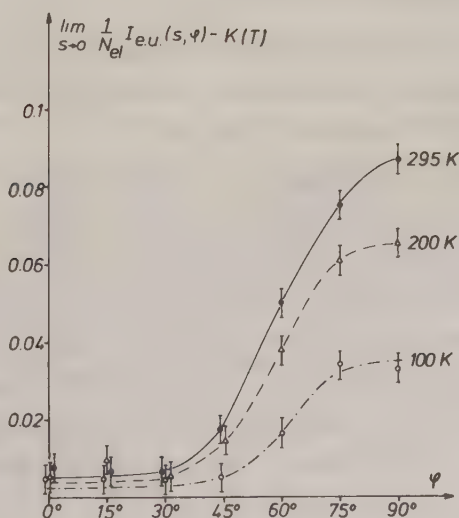
Abb.42:

Richtungsabhängigkeit der diffusen RKWS von uniaxial verrecktem Polyäthylen ($\lambda = 4$) bei verschiedenen Temperaturen.
 ---- Abtrennung der nicht von φ abhängigen Faktoren nach Gl. (7-19).

Abb.43:

Thermisch diffuse RKWS der kristallinen Bereiche des verreckten Polyäthylens bei verschiedenen Temperaturen.

$$K(T) = w_{cr} Fl_{el,cr}(T=0) + (1 - w_{cr}) Fl_{el,am}(T)$$



Um Informationen über den Elastizitätstensor der Kristallite (in zylindersymmetrischer Mittelung) nach Gleichung (7-13) zu erhalten, wäre jetzt die Inversion des Integrals (7-14) nach dem oben beschriebenen Verfahren mit Hilfe der Entwicklung nach LEGENDRE-Polynomen (Gl. (7-16) bis Gl. (7-18)) durchzuführen. Hierfür erwiesen sich die durch die Abtrennung der nicht winkelabhängigen Komponenten erhaltenen Intensitätswerte in Abbildung 43 aber als nicht ausreichend genau. Messungen mit höherer Präzision wären erforderlich, um die Entwicklungskoeffizienten c_n exakt bestimmen zu können und auf diese Weise sinnvolle Resultate für $c(\varphi')$ und damit Informationen über die Komponenten c_{ij} des Elastizitätstensors der Kristallite zu erhalten.

Wir haben deshalb den umgekehrten Weg beschritten. Mit Literaturwerten für den Tensor c_{ij} und unter Zuhilfenahme der vorn ermittelten Orientierungsverteilungen $g_{00l}(\varphi)$ für die Hauptachsen der Kristallite wurde die Integraltransformation (7-14) bzw. (7-15) durch Entwicklung nach LEGENDRE-Polynomen durchgeführt.

In Abbildung 44 ist die mit Elastizitätskomponenten c_{ij} von WOBSE und BLASENBREY⁹³⁾ berechnete Kurve $1/C_{cr}(\varphi)$ zusammen mit den experimentell aus der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung ermittelten Werten dargestellt. Die Übereinstimmung ist recht gut.

Eine schlechtere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergab sich dagegen bei Verwendung von Elastizitätskonstanten c_{ij} anderer Autoren^{94, 95)} zur Berechnung von $C_{cr}(\varphi)$.

In diesen Fällen wären die Daten auch dann nicht mit unseren experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen, wenn wir in unseren Rechnungen eine Richtungsabhängigkeit für die elastischen Konstanten der amorphen Bereiche mitberücksichtigt hätten, denn dadurch könnte sich die Anisotropie der Werte $1/C_{cr}(\varphi)$ in Abbildung 44 höchstens vermindern. Die Verwendung der c_{ij} -Werte von ODAJIMA und MAEDA⁹⁴⁾ und von ANAND⁹⁵⁾ zur Berechnung von $1/C_{cr}(\varphi)$ führt jedoch zu einer erheblich stärkeren Anisotropie der Kurve $1/C_{cr}(\varphi)$ als sie in Abbildung 44 dargestellt ist. Die Elastizitätskonstanten von ANAND

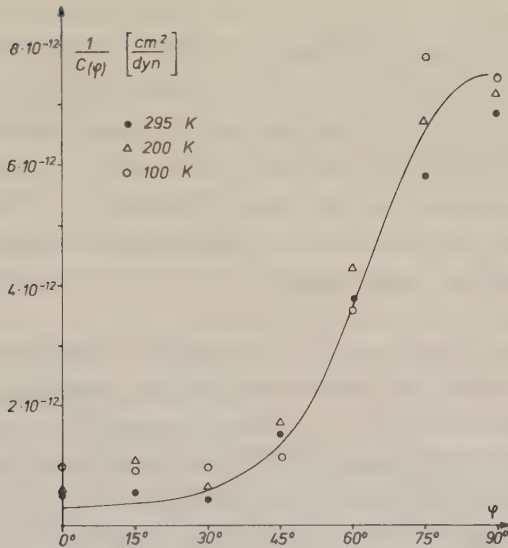


Abb.44: Vergleich der theoretisch berechneten (durchgezogene Linie) und der experimentell aus der diffusen RKWS bestimmten Werte für die Richtungsabhängigkeit der elastischen Konstante $1/C_{cr}$ der kristallinen Bereiche des verstreckten Polyäthylens ($\lambda = 4$).

würden sogar einen starken Anstieg der Kurve $1/C_{cr}(\varphi)$ - und damit auch der thermisch diffusen RKWS - bei kleinen Winkeln φ bedingen, was jedoch den Ergebnissen unserer Messungen widerspricht.

Dieses Beispiel macht deutlich, daß die Auswertung nur des anisotropen Anteils der diffusen RKWS bei teilkristallinen Polymeren zur Überprüfung theoretisch berechneter Elastizitätskonstanten der Kristallite herangezogen werden kann. Bei Messungen mit höherer Genauigkeit sollte mit der hier bei Polyäthylen angewendeten Methode auch eine direkte Bestimmung von elastischen Eigenschaften von kristallinen und amorphen Systemen möglich sein.

8. Zusammenfassung

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung an sechs verschiedenen amorphen Polymeren hat ergeben, daß unterhalb der jeweiligen Glasübergangstemperatur eine eindeutige Trennung der diffusen Streuung in eine temperaturunabhängige, von der eingefrorenen Unordnung hervorgerufene Intensitätskomponente, und eine mit der Temperatur zunehmende Komponente vorgenommen werden kann, die nur von der Gruppengeschwindigkeit langwelliger longitudinaler Phononen abhängt.

Aus dem bei sehr tiefen Temperaturen ($T \rightarrow 0$) meßbaren fehlordnungsbedingten Anteil läßt sich eine eingefrorene Segmentdichtefluktuations berechnen, mit deren Hilfe eine quantitative Charakterisierung des Ordnungsgrades im glasig erstarrten Zustand möglich ist. Die eingefrorene Segmentdichtefluktuations ist umso größer, je kleiner der Raumbedarf eines statistischen Kettensegmentes ist. Die Anwendung der Meßergebnisse auf ein Gittermodell für den Glaszustand führt zu der Feststellung, daß die Abstandsschwankungen der Kettensegmente in allen untersuchten Polymeren etwa die gleiche Größe haben.

Das Einsetzen der flüssigkeitscharakteristischen kooperativen Molekularbewegung (Platzwechselbewegung von Kettensegmenten) bei Überschreitung der Glasübergangstemperatur äußert sich als scharfer Knickpunkt in den Temperaturkurven der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung. Hieraus konnte ein einfaches Verfahren zur schnellen Bestimmung von T_G entwickelt werden, das sich auch bei solchen Polymeren anwenden läßt, bei denen die Glasübergangstemperatur mit anderen Methoden nur schwer oder überhaupt nicht ermittelt werden kann. Mit dieser Methode gelang die Festlegung der bisher noch unbekannten Glastemperatur von Polyäthylentetrafluoräthylen, der Nachweis eines "doppelten Glasüberganges" in isotaktischem Polypropylen und der Verschiebung des Glasüberganges zu höheren Temperaturen bei der Kristallisation von Polyäthylenterephthalat, sowie der Nachweis der Einwirkung von Orientierungseffekten auf den Beginn der kooperativen Molekularbewegung bei gedehntem Naturkautschuk.

Oberhalb der Glasstemperatur ist die diffuse RKWS von amorphen Polymeren ebenso wie bei niedermolekularen Flüssigkeiten aus der Gleichgewichtsthermodynamik berechenbar. Ein Vorschlag von WENDORFF und FISCHER zur Berechnung der Dichtefluktuations unterhalb der Glasstemperatur mit Hilfe eines Ansatzes aus der Nichtgleichgewichtsthermodynamik konnte experimentell nicht bestätigt werden.

Bei teilkristallinen Polymeren überlagern sich die Beiträge der amorphen und der kristallinen Bereiche zur diffusen RKWS additiv. Die Extrapolation der Fluktuationswerte bei tiefen Temperaturen auf den rein kristallinen oder den rein amorphen Zustand ermöglicht eine Charakterisierung der Perfektion des kristallinen und des amorphen Anteils.

Da zwischen der Kristallinität und der Intensität der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung eine lineare Beziehung besteht, läßt sich die diffuse RKWS zur Bestimmung des Kristallanteils heranziehen. Besonders einfach werden solche Messungen dann, wenn Intensitätsänderungen immer an der gleichen Probe verfolgt werden können. Aus diesem Grunde eignet sich die diffuse RKWS besonders zur Untersuchung der Kristallinitätskinetik, wie am Beispiel der isothermen Kristallisation von Naturkautschuk demonstriert wurde.

Eine stärkere Anisotropie der diffusen RKWS in Polymeren mit einer Vorzugsorientierung ihrer Molekülketten wurde nur bei teilkristallinen Substanzen festgestellt. Die genaue temperaturabhängige Untersuchung bei uniaxial verstrecktem Polyäthylen führt zu einer nicht richtungsabhängigen Komponente der eingefrorenen Unordnung bei sehr tiefen Temperaturen ($T \rightarrow 0$), welche gegen die Existenz von Bündeln in den amorphen Bereichen spricht, sowie zu einer Komponente, deren Anisotropie und deren räumlicher Mittelwert mit steigender Temperatur zunehmen. Eine quantitative Auswertung der Meßergebnisse am verstreckten Polyäthylen unter Berücksichtigung des Orientierungsgrades der Molekülketten in den kristallinen und den amorphen Bereichen zeigt, daß die Anisotropie der diffusen RKWS hier praktisch vollständig von der mechanischen Anisotropie der Kristallite bestimmt wird. Die Messungen geben daher zusätzliche Informationen über den Elastizitätstensor des Polyäthylen-Kristalles.

9. Literaturverzeichnis

- 1) LANDAU, L. und E.LIFSHITZ, Statistical Physics, Oxford University Press, Oxford 1938, S.114, 116 f
- 2) EGELSTAFF, P.A., An Introduction to the Liquid State, Academic Press, London 1967, S. 6 f
- 3) LANDAU, L. und E.LIFSHITZ, Ref.1, S. 171
- 4) LANDAU, L. und E.LIFSHITZ, Ref.1, S. 117
- 5) EGELSTAFF, P.A., Ref.2, S. 164
- 6) DAVIDSON, N., Statistical Mechanics, Mc Graw-Hill, New York 1962, S. 274
- 7) DAVIDSON, N., Ref. 6, S. 277
- 8) HUANG, K., Statistische Mechanik Bd. II, Bibliographisches Institut, Mannheim 1964, S. 78
- 9) HOSEMANN, R. und S.BAGCHI, Direct Analysis of Diffraction by Matter, North Holland Publishing Comp., Amsterdam 1962
- 10) PERRET, R. und W.RULAND, Kolloid-Z.Z.Polym. 247, 835 (1971)
- 11) RULAND, W., Progr. Coll. & Polym.Sci. 57, 192 (1975)
- 12) WIEGAND, W., Diplomarbeit Physik, Marburg 1974
- 13) MÜNSTER, A., Statistische Thermodynamik, Springer-Verlag, Berlin 1956, S. 108 f
- 14) WARREN, B.E., X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading (Mass.) 1969, S. 159
- 15) KITTEL, CH., Einführung in die Festkörperphysik, R.Oldenbourg Verlag, München 1969, S. 164
- 16) MASON, W.P.(Edt.), Physical Acoustics, Vol. III B, Academic Press, New York 1965, S. 202
- 17) GUINIER, A., X-Ray Diffraction, W.H.Freeman & Comp., San Francisco 1963, S. 190
- 18) COTTRELL, A.H., The Mechanical Properties of Matter, J.Wiley & Sons, New York 1964, S. 192
- 19) RATHJE, J. und W.RULAND, Coll. & Polym.Sci. 254, 358 (1976)
- 20) COTTRELL, A.H., Ref.18, S. 156
- 21) KITTEL, CH., Ref. 15, S.157
- 22) ALEXANDER, L.E., X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, J.Wiley & Sons, New York 1969, S. 71

- 23) ZERNICKE, F. und J.A.PRINS, Z.Physik 41, 184 (1927)
- 24) RATHJE, J., Dissertation Physikalische Chemie, Marburg 1975
- 25) CHONACKY, N.J. und W.W.BEEMAN, Acta Crystallogr. A25, 564 (1969)
- 26) HENDRICKS, R.W., P.G.MARDON und L.B.SHAFFER, J.Chem.Phys. 61, 319 (1974)
- 27) WEAST, R.C. (Hrsg.), Handbook of Chemistry and Physics, CRC-Press, Cleveland 1975
- 28) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 2¹, Springer-Verlag, Berlin 1961
- 29) SKOBEL'TSYN, D.V. (Hrsg.), Optical Studies in Liquids and Solids, Consultants Bureau, New York 1969, S. 194
- 30) SCHAAFS, W., Molekularakustik, Springer-Verlag, Berlin 1963, S. 192, 294
- 31) SKOBEL'TSYN, D.V., Ref. 29, S. 207
- 32) SKOBEL'TSYN, D.V., Ref. 29, S. 195, 208
- 33) BEILSTEINs Handbuch der Organischen Chemie, Bd. 5¹, Springer-Verlag, Berlin 1963, S. 20
- 34) GOATES, R., R.J.SULLIVAN und J.B.OTT, J.Phys.Chem. 63, 589 (1959)
- 35) SALINGER, G.L., Amorphous Materials, Wiley & Sons, London 1972, S. 475-485
- 36) FRIEDMAN, E.A., A.J.RITGER und R.D.ANDREWS, J.Appl.Phys. 40, 4243 (1969)
- 37) DIETZ, D.R. und T.A.WIGGINS, J.Appl.Phys. 43, 3631 (1972)
- 38) LAMBERSON, D.L., J.ASAY und A.H.GUENTHER, J.Appl.Phys. 43, 976 (1972)
J.Appl.Phys. 40, 1778 (1968)
- 39) HELLWEGE, K.H., W.KNAPPE und P.LEHMANN, Koll.Z.Z.Polym. 183, 110 (1962)
- 40) HEYDEMANN, P. und H.D.GUICKING, Koll.Z.Z.Polym. 193, 16 (1963)
- 41) BRODY, E.M. und C.K.LUBELL, J.Polym.Sci. 13, 295 (1975)
- 42) PATTERSON, G.D., J.Polym.Sci.-Phys. 14, 1909 (1976)
- 43) PATTERSON, G.D., J.Polym.Sci.-Phys. 14, 741 (1976)
- 44) COTTRELL, A.H., Ref. 18, S. 160
- 45) SCHAAFS, W., Ref. 30, S. 211
- 46) WARD, I.M., Mechanical Properties of Solid Polymers, Wiley-Interscience, London 1971, S. 148 f

- 47) MASON, W.P. (Hrsg.), Physical Acoustics II B, Academic Press,
New York 1965, S. 39 f
- 48) MASON, W.P. (Hrsg.), Ref. 16, S. 208
- 49) WOLF, K.A. (Hrsg.), Struktur und physikalisches Verhalten der Kunst-
stoffe, Springer-Verlag, Berlin 1962, S. 162
- 50) MÜNSTER, A., Ref. 13, S. 221
- 51) MÜNSTER, A., Ref. 13, S. 292
- 52) MÜNSTER, A., Ref. 13, S. 244 f
- 53) WENDORFF, J.H. und E.W.FISCHER, Kolloid-Z.Z.Polym. 251, 876
(1973)
- 54) FISCHER, E.W., J.H.WENDORFF, M.DETTENMAIER, G.LIESER
und I. VOIGT-MARTIN, J.Macromol.Sci.-Phys. B12(1), 41 (1976)
- 55) WENDORFF, J.H., persönliche Mitteilung
- 56) JENKINS, A.D., Polymer Science, Vol.1, North-Holland Publ.Comp.,
Amsterdam 1972, S. 515
- 57) KIRSTE, R.G., W.A.KRUSE und J.SCHELTEN, Makromol.Chem.
162, 299 (1972)
- 58) SCHELTEN, J., W.A.KRUSE und R.G.KIRSTE, Kolloid-Z.Z.Polym.
251, 919 (1973)
- 59) BALLARD, D.G.H., G.D.WIGNALL und J.SCHELTEN,
Europ. Polym.J. 9, 975 (1973)
- 60) ALEXANDER, L.E., Ref. 22, S. 473
- 61) ILLERS, K.H., Coll. & Polym.Sci. 252, 1 (1974)
- 62) BREUER, H. und G.REHAGE, Kolloid-Z.Z.Polym. 216, 159 (1967)
- 63) BRANDRUP, J. und E.H.IMMERGUT (Edts.), Polymer Handbook
(Second Edition), Wiley & Sons, New York 1975, S. III-10
- 64) MANDELKERN, L., Crystallization of Polymers, Mc Graw-Hill, New York
1964, S. 119
- 65) WILKINSON, R.J. und A.M.DOLE, J.Polym.Sci. 58, 1089 (1962)
- 66) WUNDERLICH, B., Macromolecular Physics, Vol.I, Academic Press,
New York 1973
- 67) RULAND, W., Acta Cryst. 14, 1180 (1961)
- 68) FARROW, G., Polymer 2, 409 (1961)
- 69) BODOR, GRELL und KALLO, Faserforsch. Textiltechn. 15, 527 (1964)
- 70) FATOU, J.G., Europ.Polym.J. 7, 1057 (1971)

- 71) NATTA, G. und P.CORRADINI, *Nuovo Cimento* 15(1), 40 (1960)
- 72) TURNER-JONES, A., J.M.AIZLEWOOD und D.R.BECKETT,
Makromol. Chem. 75, 134 (1964)
- 73) BONART, R., *Kolloid-Z.Z.Polym.* 213, 1 (1966)
- 74) MÜLLER, E.H., *Coll. & Polym.Sci.* 252, 696 (1974)
- 75) DUMBLETON, J.H. und T.MURAYAMA, *Kolloid-Z.Z.Polym.* 220,
41 (1967)
- 76) BRANDRUP, J. und E.H.IMMERGUT (Edts.), *Ref.* 63, S. III-32
- 77) BOYER, R.F., *J.Polym.Sci., Symposium No. 50*, 189 (1975)
- 78) BOYER, R.F., *Macromolecules* 6, 288 (1973)
- 79) WOOD, L.A. und N.BEKKEDAH, *J.Appl.Phys.* 17, 362 (1946)
- 80) SIETZ, W., *Dissertation Physikalische Chemie*, Marburg 1977
- 81) MANDELKERN, L., *Crystallisation of Polymers*, Mc Graw-Hill,
New York 1964
- 82) WUNDERLICH, B., *Macromolecular Physics*, Vol.II, Academic Press,
New York 1976
- 83) KIM, H. und L.MANDELKERN, *J.Polym.Sci. A-2*, 6, 184 (1968)
- 84) SPRINGER, H., *Dissertation Physikalische Chemie*, Marburg 1975
- 85) KRATKY, O., *Kolloid-Zeitschr.* 64, 213 (1933)
- 86) SEITSONEN, S., *J.Appl.Cryst.* 1, 82 (1968)
- 87) HERMANS, P.H. und P.PLATZEK, *Kolloid-Zeitschr.* 88, 68 (1939)
- 88) WILCHINSKY, Z.W., *J.Appl.Phys.* 30, 792 (1959)
- 89) WIEGAND, W. und W.RULAND, *Coll. & Polym.Sci.*, im Druck
- 90) RULAND, W., *Coll.& Polym.Sci.*, im Druck
- 91) WARD, I.M., *Ref.46*, S. 255
- 92) WARD, I.M., *Ref.46*, S. 231
- 93) WOBSE, G. und S.BLASENBREY, *Kolloid-Z.Z.Polym.* 241, 985 (1970)
- 94) ODAJIMA, A. und T.MAEDA, *J.Polym.Sci.* C15, 55 (1966)
- 95) ANAND, J.N., *J.Macromol.Sci.-Phys.* B1(3), 445 (1967) .

Lebenslauf

Wolfgang Wiegand

geboren am 29.2.1948 in Wasenberg / Kreis Ziegenhain

- | | |
|-------------------------|--|
| April 1954 - März 1958: | Besuch der Volksschule in Wasenberg |
| April 1958 - Nov. 1966: | Besuch des Gymnasiums "Schwalmschule" in Treysa/Hessen |
| 3. Nov. 1966: | Abitur im mathematisch-naturwissenschaftlichen
Zweig des Gymnasiums |
| Jan. 1967 - Jan. 1969: | Wehrdienst bei der Bundeswehr |
| Jan. 1969 - April 1969: | Praktikum in den Werkstätten des Physikalischen
Instituts der Universität Marburg |
| April 1969: | Beginn des Studiums der Physik an der Philipps-
Universität Marburg |
| Juli 1971: | Vordiplom in Physik an der Philipps-Universität |
| Juli 1973: | Fächerprüfung in Physik an der Philipps-
Universität |
| Aug. 1973 - Nov. 1974: | Diplomarbeit im Fachbereich Physikalische
Chemie, Fach Polymere, bei Herrn Prof.Dr.
W.Ruland; Thema: "Untersuchung der Aniso-
tropie von Struktur, mechanischen Eigenschaften
und Dichtefluktuaton in teilkristallinen Polymeren." |
| 21. Nov. 1974: | Diplom in Physik |
| Anschließend: | Beginn der vorliegenden Arbeit . |

